

На правах рукописи

ГАРЕХБАШ НАСЕР АРАЗ

**НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИПРОПИЛЕНА,
НАПОЛНЕННЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
СИЛИКАТАМИ И МОНТМОРИЛЛОНИТОМ**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, академик АН РТ,
профессор Д.Х. Халиков

ДУШАНБЕ 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1. Общая характеристика нанокomпозиционных материалов	10
1.2. Структурная модификация полипропилена и свойства образованных материалов	12
1.3. Нанокomпозиты на основе полимер-силикатов	16
1.4. Нанокomпозиты на основе полимер/глина	25
1.5. Свойства нанокomпозитов на основе полимер / силикаты	26
1.6. Нанокomпозиты на основе полипропилена	27
Глава 2. Экспериментальная часть	39
2.1. Полипропилен	39
2.2. Наполнители	40
2.3. Модификации силикагеля	41
2.4. Приборы и аппаратура.....	42
2.5. Способ получения композиционного материала.....	42
2.6. Методика испытаний нанокomпозитов	43
2.7. Проведение тестовых механических испытаний нанокomпозитов	44
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	45
3.1. Гидрофобизация поверхностей наночастиц силикагеля и монтмориллонита, изучение их структуры и теплофизических свойств.....	45
3.2. Физико-механические свойства композитов полипропилена, наполненных модифицированными наносиликатами.....	54

3.3. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена, наполненного монтмориллонитом	62
3.4. Некоторые технологические аспекты получения нанокompозитов полипропилена на основе модифицированных силикагеля и монтмориллонита	71
ВЫВОДЫ	76
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	78
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	79
ПРИЛОЖЕНИЕ	95

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Полимерные композиты в широком смысле можно представить как систему, состоящую из дисперсной среды и дисперсной фазы. Первая фаза, как правило, состоит из сплошного материала, внутри которого рассеяны компоненты второй фазы. При использовании в качестве рассеивающего компонента наноразмерных частиц получают нанокомпозиты. Анализ литературных данных последнего десятилетия показывает, что присутствие наночастиц в составе полимерной матрице, в небольших количествах (до 5%) приводит к значительному изменению характеристики основного материала – повышаются модуль упругости, прочность, температура размягчения, уменьшается коэффициент теплового расширения и коэффициент диффузии различных газов. Значительное количество исследований было направлено на создание нанокомпозитов с использованием гидрофильных синтетических полимеров, наполненных различным видом слоистых силикатов. Среди полимерных матриц особое место занимают полиолефины, мировое производство которых составляет более половины всех выпускаемых в мире пластиков. Предполагается, что при решении проблемы совместимости, изменение свойств наполненных полиолефинов посредством введения в них наночастиц слоистых силикатов может привести к созданию новых дешевых материалов с недостижимым ранее комплексом эксплуатационных характеристик. В связи с этим модификация слоистых наносиликатов путем гидрофобизации их поверхности и/или частичной гидрофилизации полимерной матрицы модификацией функциональными мономерами может привести к созданию новых полимерных нанокомпозитов с комплексом улучшенных эксплуатационных свойств, а разработка новых подходов при решении данной важной практической задачи и экспериментальные результаты относительно физико-механических свойств нанокомпозитов, несомненно, является актуальной с точки зрения физико-химии высокомолекулярных соединений.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является модификация поверхности наночастиц силикагеля (СГ) и монтмориллонита (ММЛ), использование их в качестве наполнителя при получении нанокomпозиционных материалов на основе полипропилена (ПП), изучение физико-механических и эксплуатационных свойств конечного материала. В связи с поставленной целью задачами настоящего исследования были:

- подготовка наночастиц СГ и ММЛ, разработка способов модификации СГ производными кремниевой кислоты и ММЛ октадециламмонийбромидом и сравнительное изучение структуры, физико-химических и теплофизических свойств модифицированных СГ и ММЛ;

- получение композиционных материалов на основе наносиликогеля (нано-СГ), модифицированного гамма-аминопропилтриметоксисиланом (), и матрицы ПП, изучение структуры и физико-механических свойств конечного нанокomпозита;

- использование наночастиц ММЛ в качестве наполнителя для получения нанокomпозита ПП, изучение структуры и физико-механических характеристик конечных материалов;

- исследование физико-механических свойств нанокomпозиционных материалов на основе полипропилена и его сополимера с 4% малеиновым ангидридом, наполненных различным количеством гидрофобизированного монтмориллонита (Cloisite 15A).

Работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан «Полимерные композиционные материалы на основе вторичных ресурсов растительных и пищевых продуктов» (ГР 0102ТД926 от 11 февраля 2011г.).

Научная новизна работы:

- Реакцией перэтерификации гидроксильных групп СГ и карбоксильных групп производных кремниевой кислоты, а также посредством ионного обмена ММЛ с ОДАБ проведена гидрофобизация

поверхностей наночастиц наполнителей. По данным рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии, идентифицировано протекание реакции модификации поверхности наночастиц. Это проявляется в наличии валентных колебаний соответствующих функциональных групп, уменьшении размеров конгломератов и падении водопоглощающей способности наполнителей.

- Проведено сравнительное изучение электронно-микроскопического, механико-динамического и реологического поведения ПП, наполненного нано-СГ и нано-СГ, модифицированного гамма-аминопропилтриметоксисиланом (ГАПТМС). Полученные результаты свидетельствуют, что модификация поверхности силикагеля гидрофобными агентами способствует лучшему взаимодействию наполнителей с матрицей и их равномерному распределению в полимере. Как следствие этого происходит возрастание модуля упругости и увеличение температуры перехода в вязкотекучее состояние нанокomпозиционного материала.

- Изучены физико-механические характеристики нанокomпозиционных материалов на основе ПП и его сополимера с 4% малеиновым ангидридом, наполненных различным количеством Cloisite 15A. Выявлены экстремальные изменения механических параметров нанокomпозитов с максимумом в области 3% содержания наполнителя. При прочих равных условиях наилучшие физико-механические характеристики нанокomпозитов выявлены в системе сополимера ПП с малеиновым ангидридом, наполненной ММЛ, что является следствием хорошей совместимости полимера и наполнителя и непосредственно вытекает из данных рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов.

Практическая значимость работы. Способ модификации поверхности наночастиц СГ производными кремниевой кислоты и ММЛ октадециламинобромидом является ключевой стадией при получении нанокomпозиционных материалов на основе ПП с улучшенными физико-

механическими и деформационными свойствами, которые могут найти применение в различных отраслях промышленного производства.

Разработанный подход приводит к значительному улучшению физико-механических свойств ПП посредством введения в них незначительного количества (3-5%) слоистых силикатов. К тому же основы этих наполнителей относительно доступные, недорогие и широко распространены в природе. Разработанный способ модификации природных глин позволяет диспергировать их до уровня наноразмерных частиц. Ввиду незначительного изменения вязкости перерабатываемых смесей, позволяющего использовать стандартное смесительное оборудование, предлагаемый способ является путем к созданию новых дешевых материалов с комплексом улучшенных эксплуатационных характеристик.

Композиционные материалы на основе ПП, модифицированные нано-СГ и мод-ММЛ, апробированы при выпуске деталей машин на базе промышленного комплекса по производству автозапчастей «Масуди» (Иран).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 7 в материалах и тезисах конференций.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ (Душанбе, 2012), Международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля» (Душанбе, 2013), V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2013), VIII Всероссийской школе – конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2013), Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Ташкент, 2013), Национальном симпозиуме «Новые достижения химии», (Иран, Исфахан, 2013), Шестой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры-2014» (Москва, 2014) и Международной конференции

«Нанополимерные системы на основе природных и синтетических полимеров: синтез, свойства и применение» (Ташкент, 2014).

Объем и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись объемом 98 страниц, состоит из введения и 3 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждению, выводов. Иллюстрирована 34 рисунками, 3 таблицами и одной схемой. Список использованной литературы включает 117 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы, изложены цель и научная новизна, практическая ценность диссертации и ее структура.

В литературном обзоре (глава 1) изложены основные сведения, имеющиеся в первоисточниках о нанокomпозиционных материалах на основе полиолефинов и силикатных наполнителей, о условиях формирования морфологических структур в виде отдельной фазы полимера и наночастиц, с интеркаляцией и с расслоением фазы наночастиц фазой полимеров. Подробно рассмотрены способы достижения термодинамических условий достижения совместимости наполнителя при их модификации с полимерами в системах, где исходные полимеры и нанодобавки являются несовместимыми. Рассмотрены также вопросы формирования нанокomпозита с модифицированными добавками из расплава, раствора и на стадии полимеризации и поликонденсации. Специальная глава обзора посвящена влиянию модифицированных наполнителей на улучшение физико-механических свойств нанокomпозитов. В обзоре четко прослеживается путь формирования системы, состоящей из взаимосовместимых фаз полимера и неорганической добавки, что удается во многих случаях достигнуть либо модификацией наполнителя, либо модификацией полимерной матрицы.

В экспериментальной части (глава 2) приведена характеристика исходных материалов ПП и его модификаций с малеиновым ангидридом, силикагелем и монтмориллонитом, методики проведения гидрофобизации наполнителей и гидрофилизации полипропилена, перечень реагентов и рабочих растворов,

характеристика наполнителя Cloisite 15A, методы приготовлений полимерных нанокомпозитов и способы измерения физико-механических параметров.

В главе 3 «Результаты и их обсуждение» приводятся экспериментальные данные, полученные автором при модификации наполнителей, изготовлении композиционных материалов и измерении физико-механических показателей полученных нанокомпозитов. На основании обширных экспериментальных данных дана интерпретация полученных результатов в соответствии с целью и задачами исследования.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общая характеристика нанокomпозиционных материалов

Полимерный композиционный материал (ПКМ) – это композиция из двух и более компонентов, которые имеют различные химический состав и структуру [1,2]. В составе композиции полимер называется матрицей, а соответствующие добавки наполнителями. В свою очередь наполнители подразделяются на дисперсные, слоистые и волокнистые структуры [3].

Система, состоящая из матрицы и наночастиц наполнителя, относится к полимерным нанокomпозитам. В отличие от обычных наполнителей уменьшение их размеров до уровня наночастиц и при небольших концентрациях, в ряде случаев, приводит к улучшению физико-химических свойств полученных композитов, приводя к возрастанию модуля упругости, твердости, электропроводности, термостойкости, влагопоглощению и ряда других параметров [4-9]. При этом оптимальные значения соответствующих показателей определяются природой и количеством добавки.

Существуют три типа наполнителей, отличающихся размерами частиц. К первому типу относятся частицы, имеющие размеры порядка нанометра во всех трех измерениях, что называется нуль-мерная изоразмерная наночастица. К числу таких наполнителей можно отнести силикатные наночастицы, производимые в *in situ* золь-гелевой технологии [3,10], полупроводниковые нанокластеры [11], магнитные кластеры и т.п.

Наполнители, где два размера частиц имеют нанометровый масштаб, а третий – значительно больше первых двух, называются наполнителями второго типа. Примером этого типа наполнителей являются нанотрубки [12] или так называемые вискер (усы) [13]. Частицы нанотрубки используются в основном для упрочнения нанокomпозитов.

Третьему типу наполнителей (двумерные пластинчатые образования) свойствен только один нанометрового диапазона размер частиц. Наполнитель состоит из слоев, толщина которых лежит в пределах одного или нескольких нанометров, а длина – сотни, тысячи нанометров.

В свою очередь, эти наноконпозиты с использованием наполнителей третьего типа составляют семейство полимерно-слоистых наноконпозитов, образуются методом внедрения полимерных цепей в межслоевое пространство основного кристалла. Имеется большое количество синтетических и природных слоистых минералов, используемых как наполнители для полимеров. В таблице 1 приведены примеры слоистых кристаллических структур, куда возможно внедрение (интеркаляция) цепей макромолекул полимера.

Таблица 1 - Слоистые кристаллические наполнители – потенциальный объект для интеркаляции макромолекул полимера [8]

Химическая природа слоистых наполнителей	Примеры
Элемент	Графит
Халькогенидные металлы	$(\text{PbS})_{1,18}(\text{TiS}_2)$, MoS_2
Оксид углерода	Окись графита
Фосфаты металлов	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)$
Глины и слоистые алюмосиликаты	Монтмориллонит, гекторит, сапофит, флюоромика, флюогекторит, вермикулит, каолинит и др.
Двойные слоистые гидроксиды	$\text{M}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}$

При внедрении полимерных цепей в межслоевое пространство из большинства приведенных в таблице 1.1 слоистых кристаллов образуются наноконпозиты с различными востребованными свойствами [14]. Вместе с тем в крупнотоннажном производстве более перспективными являются природные слоистые силикаты в связи с их доступностью и относительно низкой себестоимостью [14]. К тому же

поверхностные свойства слоистых силикатов можно легче и проще изменять. Поэтому многие исследователи обращают внимание на граничные межфазные процессы между полимерной матрицей и наполнителем [15-17]. Граничные межфазные процессы, то есть взаимодействие между полимерной матрицей и наполнителем, влияют на свойства компонентов системы, вследствие чего ПКМ становится обладателем совершенно новых свойств, отличных от свойств его компонентов. Появление эффекта синергизма обусловлено, в основном, степенью гетерогенности и соотношением между фазами. В целом взаимосвязь свойства конечного ПКМ с процессами, происходящими при взаимодействии составляющих фаз, представляет собой достаточно сложную задачу. Поэтому исследователи идут по пути обобщения отдельных экспериментальных фактов, расширяя их количество в задачах, имеющих много параметров.

Для налаживания производства полимерных нанокomпозиционных материалов с заданными свойствами необходимо развитие методологических основ и принципов их построения. В этой связи необходимо изучение природы движущей силы процесса интеркаляции полимерных цепей в межструктурное пространство наночастиц наполнителя, выявление типов химических связей макромолекул и наночастиц глины.

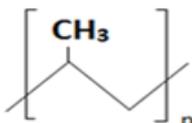
1.2. Структурная модификация полипропилена и свойства образованных материалов

Чтобы удовлетворить увеличивающиеся потребности в полимерных материалах с требуемыми свойствами иногда вполне приемлемо применять методы структурной модификации или методы подбора композиций из группы многотоннажных полимеров. Целевое регулирование надмолекулярной структуры полимеров методом внедрения в них добавок считается одним из эффективных методов улучшения свойств полимеров [18].

Учитывая природу полимера, осуществляется выбор модификатора и его

содержания, и это считается одним из наиболее доступных и недорогих методов получения полимерного материала, который имеет большой диапазон разных характеристик и свойств. Одним из доступных и в то же время значительно улучшающих пластические свойства полимеров является их пластификация. Многочисленные экспериментальные данные [19] говорят о том, что по всем параметрам свойств, кроме эластичности, пластифицированные полимеры уступают непластифицированным. Следовательно, при применении пластификаторов находят путь компромисса, заключающийся в том, что применяют минимально возможное количество добавок. Структура и некоторые свойства полипропилена (ПП), являющегося одним из основных представителей базовых полиолефинов (ПО), приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Структура и некоторые свойства полипропилена []

<div style="text-align: center;">  <p>Полипропилен</p> </div>		
1	Химическое название	Поли (1-метил этилен)
2	Другое название	Полипропилен, полипропилен, 1-Гомополимер пропилена
3	Химическая формула	$(C_3H_6)_x$
4	Мономер	пропилен, пропиен
5	Плотность	Аморфный 0,85 г/см ³ Кристалл 0,95 г/см ³
6	Температура плавления	173°C (446 К)

В настоящее время разработаны способы получения широкого набора нанокompозитов [20], на основе ПП обладающих высокими прочностными свойствами. Это связано с тем, что снижение размера частиц до уровня наночастиц приводит к возрастанию площади соприкосновения полимера и наполнителя.

Главные структурные преобразования у полимеров при внедрении небольших количеств модификаторов проявляются в их аморфных областях [21],

что связано с увеличением числа и уменьшением процесса распределения по длине цепей, несущих нагрузку. В качестве примера можно отметить, что добавление органических соединений кремния в полиэтилен (ПЭ) приводит к локализации их в аморфной области, усиливая релаксационные процессы надмолекулярных образований [21]. Следует также отметить, что при модификации органическими соединениями кремния полиолефинов улучшается термостабильность композита, являющегося важным при их переработке [22]. Аналогичным образом модифицирование полиолефинов небольшими количествами добавок из низкомолекулярных соединений, олигомеров и полимеров [23] дает заметное улучшение их свойств. При модификации ПЭ термопластами [24-26] на ранних стадиях формирования наблюдается более равномерное прохождение процессов перестройки сферолитной в фибриллярную структуру. Соответствующие изделия из таких композитов имеют лучшие параметры деформационно-прочностных свойств, стойкости к растрескиванию, долговечности, снижению остаточных деформаций и т.д.

В последнее время заметно увеличивалось разнообразие материалов, основанных на смеси полимеров [27], что связано с простой технологией и большой доступностью их производства, легкостью получения новых свойств, которых в отдельности не имеют исходные компоненты смеси. При этом полимер, имеющий гибкие цепи, становится пластификатором для полимера с жесткими цепями. Для изготовления таких смесей не нужно дополнительного оборудования. Меняя количество и природу компонентов, их содержание в смеси в процентах и методы подготовки смеси можно производить материалы с широким разнообразием свойств.

Одновременный ввод этилена с пропиленом в ПП, ПЭ и их сополимеров дает увеличение их ударной вязкости, улучшение параметров физико-механических свойств в области низких температур [28]. При создании смесей ПП с полиизобутиленом и с разновидностями каучуков [29] прочность материала снижается, хотя при этом значительно падает температура хрупкости и

повышается вязкость. С ростом процентного содержания полиизобутилена при смешивании с ПП температура текучести снижается. Высокоэластический характер смеси проявляется в широком интервале между температурой стеклования полиизобутилена и температурой плавления ПП [30]. Ряд параметров смесей показывают неодинаковый характер в зависимости от состава смеси. К этому ряду можно отнести зависимость разрывного удлинения от пропорции компонентов в смеси. Аморфный компонент в смеси имеет способность к большим обратимым высокоэластическим деформациям, наблюдается повышение модуля упругости и снижение деформируемости при добавлении более жесткого кристаллического ПП. К примеру, при смешивании ПП повышение содержания высококристаллического составляющего – изотактического ПП, проявляется способность к большим вынужденным высокоэластическим деформациям при больших значениях напряжений [31]. В случае добавления аморфного полимера в смеси ПП отмечено понижение прочности и появление барьера к возникновению вынужденных высокоэластических деформаций. К тому же происходит снижение значений показателя разрывного удлинения соответствующего композита. При изменении состава смеси происходит смена одних механизмов деформации другими. Неоднородность структуры смесей ПЭ с изотактическими ПП также влияет на их свойства.

Сфероидная структура сополимеров ПП с этиленом, модифицированных с малыми количествами атактического сополимера [32], имеет меньшую размерность и лучшую однородность в аморфных зонах полимера. В этих зонах увеличивается подвижность макроцепей, что приводит к улучшению физико-механических свойств.

Акустические исследования [33] показывают, что модификация кристаллизующихся полимеров с помощью термопластов приводит к повышению упорядочивания надмолекулярной структуры, что имеет связь с резким увеличением структурных единиц в момент структурообразования, приводящей к появлению более совершенных и менее дефектных надмолекулярных

образований. При модификации ПЭ термоэластопластами, имеющими разветвленное строение, проявляются повышенные значения показателей физико-механических параметров. При этом процесс получения изделий из композитов в экструдере становится стабильным.

1.3. Нанокompозиты на основе полимер-силикатов

В последние годы отмечается бурное развитие прикладной части технологии нанокompозитов на основе полимер-силикатов (размер частиц наносиликатов 1-100 нм). Как ранее отмечали, природа составных компонентов и структура образующихся композитов являются главными в проявлении свойств нанокompозитов на основе полимеров с низкомолекулярными наночастицами [34].

Нанокompозиты, образованные на основе слоистых силикатов и полимеров, имеют три вида морфологических структур (рис.1), отмечаемые как способы получения нанокompозитов: отдельные фазы полимера и наночастиц; введенные фазы полимеров в фазу наночастиц; расслоенные фазы наночастиц фазой полимеров [34]. Образование таких структур происходит в процессе получения нанокompозитов из раствора или расплава полимера [35-38]. При применении первого способа (рис.2) смешивание производится с помощью «общего растворителя», где полимер хорошо растворяется и глинистый минерал значительно набухает. По данному способу увеличение агрегации силикатных частиц связано с самоорганизацией отдельных частиц в матрице, а рост неорганических кристаллов регулируется полимером. Процесс формирования нанокompозита заключается в том, что полимер застревает между слоями силиката при их росте. Вслед за образованием структуры нанокompозита и адсорбции полимерных цепей между слоями силиката растворитель удаляется. Данный способ имеет небольшое ограничение по применению из-за меньшей экологичности и дорогой стоимости растворителей. Принципиальная схема

получения нанокompозита по методу интеркаляции (in situ) приведена на рисунке 3. Этим способом полимеризация осуществляется путем нагрева, излучения, диффузией соответствующего инициатора, который вводится между слоями силиката, катализатором.

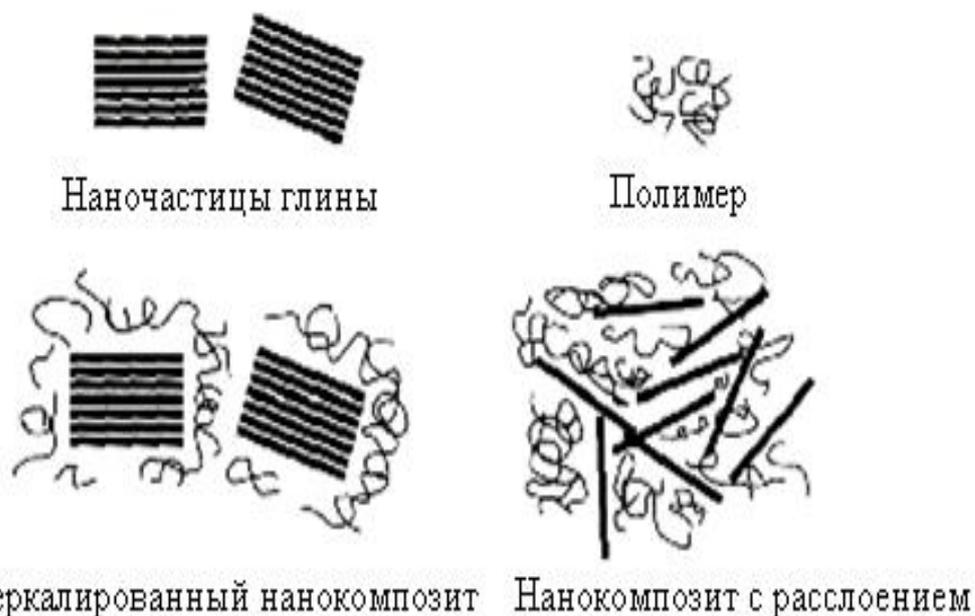


Рисунок 1 - Виды морфологических структур композиции полимеров с наночастицами [34].

В этом случае мономер вводится в галерею структуры глины и внутри слоев происходит полимеризация [39,40] .



Рисунок 2 - Получения нанокompозита диспергированием в растворе [35].

Перспективным методом является получение нанокompозита из

полимерного расплава (рис. 4). В расплаве производится смешение полимерной матрицы с силикатом. При термодинамической совместимости наночастиц и полимера макромолекулярные цепи могут внедряться в слои силиката. При этом образовавшиеся нанокомпозиты называются эксфолированными (ЭН) или интеркаляционными (ИН).



а)



б)

Рисунок 3 - Стадии полимеризации (а) и общий вид (б) *in situ* [35]



Рисунок 4 - Стадии полимеризации в расплаве [45].

Способ получения нанокомпозитов на основе полимер-силикатов по методу интеркаляции в традиционной технологии производства полимеров считается самым простым и быстрым [41]. Благодаря этому методу можно перерабатывать и полимеры, которые невозможно применять по способу наполнения полимеризацией. При смешивании расплава полимера с органической глиной происходит внедрение макромолекул полимера в межслойное пространство силиката.

При использовании полимеров в стеклообразном состоянии температура нагрева смеси матрицы и силиката достигает значений выше температуры стеклования, а для частично кристаллических полимеров – выше температуры плавления при постоянном давлении или напряжения сдвига. Молекулы полимера, в то же время, не могут внедряться в галереи силиката при слабой термодинамической совместимости между мономером и наполнителем. Работы, посвященные улучшению термодинамической совместимости силикатов с разнополярными полимерами, получили стимул именно благодаря развитию методов получения нанокомпозитов на основе смесей в расплаве.

Р. Вайа и Е. Гианнелис [42] считаются первыми в попытке объяснения природы интеркаляции молекул полимера в межслойные пространства органической глины, которая адсорбирована на силикатных пластинах ПАВ. Они с учетом теории статистической термодинамики и свободной энергии системы, состоящей из модификатора, силиката и расплава полимера, вывели аналитические уравнения изменений внутренней энергии. При этом они учитывали межмолекулярные взаимодействия и изменение энтропии. Ими установлено, что внедрение макромолекул расплавленного полимера в межслойное пространство силиката и изменения конфигурации цепей модификатора приводит к изменению энтропии системы. Это изменение положительно в случае, когда цепи модификатора имеют большую

конфигурационную свободу в зависимости от роста межпакетного пространства при интеркаляции макромолекул в межплоскостное пространство. И, наоборот, при внедрении макромолекул из расплава в узкий зазор и влияния на них ограничений стенок силиката происходит изменение энтропии в отрицательную сторону. Авторами показано, что суммарное изменение энтропии системы полимер-силикат-модификатор отрицательно, то есть образование нанокompозита не благоприятно. На основе попарного взаимодействия трех компонентов - полимер-силикат, полимер-модификатор и силикат-модификатор было рассчитано изменение внутренней энергии системы. Учитывая изменение энтропии и внутренней энергии при различных комбинациях матричного полимера, природы силиката и модификатора, авторами дан способ расчета максимально совместимых сочетаний компонентов системы.

Чтобы образовался термодинамически стабильный нанокompозит, необходимо компенсировать отрицательное изменение энтропии отрицательным изменением внутренней энергии системы [42]. В случае ничтожно слабого энергетического взаимодействия в системе не удастся преодолеть энтропийный барьер и происходит разделение компонентов по фазам и образование обыкновенного микрокомпозита.

В работах [43-45] на основе теории самосогласованного поля с учетом параметра взаимодействия Флори-Хаггинса сделана попытка моделирования взаимодействия в системе расплав полимера - силикат - модификатор. В основу анализа легли зависимости свободной энергии этой системы от природы полимера и длины цепи модификатора, поверхностной плотности молекул модификатора. Следует отметить, что полученные результаты в этих работах имеют хорошую согласованность и дополнение к положению модели усредненного поля. При содержании в избытке количества модификатора или полного его отсутствия внедрение матрицы полимера в промежутки слоев глины становится затруднительным. Отсутствие модификатора в нанокompозите

приводит к несовместимости компонентов системы и естественно происходит фазовое разделение матрицы и силиката.

В соответствии с проведенными вычислениями при интеркаляции в тесный зазор из-за большего уменьшения энтропии длинных молекул, чем у более коротких, и увеличение длины молекулы матрицы полимера становится причиной фазового разделения компонентов. Обратный эффект дает увеличение длины цепи : модификатор содействует образованию термодинамически стабильного нанокompозита, улучшается взаимопроникновение молекул матрицы полимера и модификатора, которое способствует увеличению конфигурационной свободы этих компонентов. Эти данные дают возможность больше понимать те факторы, которые влияют на способность матрицы полимера внедряться в пространства между плоскостями слоистых силикатов и могут явиться основой теории получения полимерно-силикатных нанокompозитов.

Способы и условия получения нанокompозитов. При производстве полимерно-силикатных нанокompозитов существенными являются такие свойства полимера, как растворимость и возможность набухания глины в том же растворителе, а в случае расплава необходима возможность реализации вязкотекучего состояния [45].

Возможность внедрения полимерных цепей в межплоскостное пространство наполнителя определяется, как уже было сказано, отрицательным изменением свободной энергией системы. При недостаточном отрицательном изменении энтропии, как правило, при эксфолиировании силикатов с неполярными полимерами наряду с модификаторами применяются и сомодификаторы, у которых наряду с полярной группой имеются длинные алифатические «хвосты», способные проникать в матрицу полимера. Условия проведения процесса интеркаляции также влияют на возможность внедрения молекул полимера в пространство между плоскостями глины.

Интеркаляционные нанокompозиты можно получать путем выбора полярного мономера, которые могут проникать в пространство между

плоскостями глины при полимеризации, и это тот случай, когда не имеется возможности получать нанокомпозит из готового полимера. Процесс формирования интеркаляционных (ИН) материалов из неполярных материалов происходит труднее и сложнее без участия сомодификаторов, например полиолефинов. В данном случае получение нанокомпозита производится в термодинамически не совсем выгодных условиях. В работах [46,47] выявлено, что во время получения композита Na-ММТ/ПЭ из раствора или выдержки под давлением смеси модифицированный Na-ММТ/ПС в расплаве не происходит процесс интеркаляции макромолекул в пространства между плоскостями глины, невзирая на тип применяемого модификатора. Хлорирование ароматического кольца полистирола (ПС) повысило [48] его полярность и способствовало малой интеркаляции макромолекул в межплоскостное пространство глины. Однако при смешении в расплаве ПП с глиной, модифицированной аминами разной структуры [49], не удалось получить интеркалированного наноматериала. Путем использования функционализированного полярными группами ПП или добавления определенного количества сомодификатора (часто функционализированный низкомолекулярный ПП) в смеси глина/ПП достигается совместимость первоначально модифицированной глины. В итоге, получение ИН или ЭН материалов имеет зависимость от соотношения глина/сомодификатор или от содержания полярных групп в ПП.

Формирование нанокомпозитов в растворах полимеров на стадии полимеризации (поликонденсации). Разработаны современные способы стабилизации наночастиц в матрицы и формирование их структурной организации непосредственно в процессе синтеза полимера. Данные методы получили название «микрокапсулированная наночастица в полимерной оболочке» [48]. При этом полимеризация мономеров производится путем генерирования в матрицах кластерных дисперсий, которые ограничивают рост наночастиц. Данный метод реализуется разными способами: внедрение частиц в систему в ходе полимеризации металлоорганических соединений, разлагающихся при

температуре, близкой к температуре полимеризации; интенсивное механическое диспергирование оксидов металлов при полимеризации виниловых мономеров; полимеризация металлсодержащих мономеров; совместное γ -облучение прекурсора и мономера при комнатной температуре и др. [50]. В данных нанокompозитах соотношения концентраций и соответствующие условия полимеризации являются регуляторами толщины оболочки полимера. При этом такие процессы, как сохранение седиментационной устойчивости в системах мономер - наночастица, обязательный учет внутренних напряжений в таких системах являются сложными проблемами.

Интеркаляция молекул полярных цепей считается более выгодной, так как они самопроизвольно внедряются в пространство между плоскостями глины. К этому ряду относятся: полиакриловая кислота (ПАК) [51], поливиниловый спирт (ПВС) [52,53], полиэтиленоксид (ПЭО) [54-56].

Эти нанокompозиты формируются путем добавки водных растворов полимеров к дисперсиям разбухших слоистых натриевых силикатов или в органические растворители. Указанным способом с успехом проведена интеркаляция ПЭО в Na-ММТ и гекторит из ацетонитрила [57].

Другим методом получения ИН нанокompозитов является метод эмульсионной полимеризации в условиях свободно-радикального инициирования полярных неводорастворимых полимеров, например глина со стиролом и метилметакрилатом [58,59], смешиванием модифицированного метилметакрилата с прекурсором [60] полиимида-полиаминовой кислоты. С целью проведения реакции имидизации, в таких нанокompозитах находится определенное количество неэкстрагируемого полимера. Наполненная органической глиной пленка полиаминовой кислоты вслед за отделением растворителя нагревается до 300 °С. При этом в равновесных условиях, по данным рентгено-структурного анализа (РСА), наблюдается расширение между слоями наполнителя на уровне полимерного монослоя. Нанокompозиты с содержанием Na-ММТ, модифицированным 12-аминолауриловой кислотой (12-ММТ) были получены

путем полимеризации ϵ -капролактама с раскрытием цикла [61]. По данным рентгено-структурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии, при введении менее чем 15 % масс. 12-ММТ или от 15 до 70 % масс. 12-ММТ формировались, соответственно, эксфолиированная или интеркалированная структуры. В ходе последующих работ было выявлено, что интеркаляционную полимеризацию ϵ -капролактама можно проводить и без обязательного модифицирования поверхности Na-ММТ. Эта система проявляет чувствительность к используемой для промотирования интеркаляции в ϵ -капролактаме кислоте. Для получения эксфолиированного нанокompозита пригодной оказалась только ортофосфорная кислота, при применении других кислот наблюдалась картина одновременного формирования эксфолиированных и интеркалированных структур. Исследователи работы [62] создали смесь из алкилированной модифицированной глины с ϵ -капролактоном в расплаве в которой рентгеноструктурный анализ не обнаружил даже незначительного расширения межслойного пространства

При этом они полагают, что увеличение межслойного пространства не происходит из-за того, что мономер входит в пустоты между цепей аминоклауриловой кислоты. Полимеризация была проведена при температуре 170°C и длительности процесса 48 часов. Показатели рентгено-структурного анализа сформированных композитов свидетельствовали о том, что произошла эксфолиация глины [63]. Настоящая эксфолиация происходит при получении нанокompозита на основе смеси эпоксидных смол, модифицированных малеиновым ангидридом с глиной.

Также эксфолиированные нанокompозиты были сформированы посредством применения бифункциональных модификаторов глины алкиламинов и винилового спирта. Закрепление функциональных групп модификаторов происходило в межплоскостных пространствах поверхности глины. В качестве сополимера для виниловых групп был использован этилен с применением катализатора [62-64]. Цетилтриметиламмоний бромид, обработанный

додециламином и тетраэтоксисиланом, был использован в качестве модификатора ММТ.

Все это способствовало расширению пространства между плоскостями. ЭН формировались и полимеризацией этилена в среде толуола [65]. Этилен, полимеризованный или сополимеризованный с 1-октенем, с применением цирконоцевого катализатора и с чистым Na-ММТ на катализаторе $MgCl_2/TiCl_4$ [66] также стали основой формирования ЭН материалов.

1.4. Нанокompозиты на основе полимер/глина

Для производства нанокompозитов на базе полимер/глина используются в основном глиняные наполнители, также как монтмориллонит, сапонит, каолинит, слюды и гекторит [67]. Нейлон/глина является первым примером таких нанокompозитов [68]. Были исследованы другие нанокompозиты на основе полимер/глина, включающие такие полимеры, как полиамид [69], полиуретан [70], полиизопреновый каучук [71], полиэтилен [72], полипропилен [73], полистирол [74], поливинилхлорид [75], а также эпоксидные смолы [76], ненасыщенные полиэфирные смолы [77] и силиконовые эластомеры [78]. Глиняные нанокompозиты были сформированы главным образом на основе термопластов и терморезистивных полимеров, а резиновые нанокompозиты в этом ряду занимают лишь незначительную долю [79]. В последнее время был получен полимерный нанокompозит на основе наполненного ММЛ с улучшенными механическими свойствами [80-82]. Улучшение механических свойств происходит в результате армирования полимерной матрицы тонкой (1 нм) силикатной ламели, с огромной площадью поверхности (до 10^3 м²/г) и высоким модулем упругости при растяжении (>100 ГПа). Эти нанокompозиты обладают также высоким газобарьерным свойством, вероятно, из-за извилистости диффузионного пути, обусловленной низкой долей свободного объема монтмориллонита [83]. Включение глины монтмориллонита в полимерную

матрицу повышает термическую стабильность, действуя как хороший изолятор, и роль транспортного барьера летучих продуктов, образующихся в процессе разложения [84].

1.5. Свойства нанокомпозитов на основе полимер / силикаты

На основании вышеприведенных литературных данных стало очевидным, что диспергирование слоистых силикатов в матрицу полимеров значительно улучшает физико-механические характеристики конечного материала. Практически во всех случаях создания полимерных нанокомпозитов выявлены заметные положительные изменения физико-механических характеристик, по сравнению с исходной полимерной матрицей. Такие показатели, как модуль упругости, прочность, термостойкость, полное содержание или незначительная потеря эластичности входят в число этих заметно улучшающихся свойств [85].

Такие показатели НК на основе полимеров с наполнителями из слоистых силикатов, как низкая газопроницаемость, более высокие показатели тепловых и огнеупорных свойств, повышенная ионная проводимость и небольшой коэффициент теплового расширения можно отнести к перспективным достижениям.

Непроницаемость силикатных слоев для молекул жидкости и газа способствует усилению барьерных свойств нанокомпозитов и, следовательно, уменьшению коэффициента диффузии (в несколько раз по сравнению с коэффициентом диффузии матрицы) НК на основе полимер-глина. Уменьшение проницаемости можно достичь путем увеличения размеров силикатных пластин [85]. Достаточно добавить всего 2-3% глины к матрице полимера, чтобы добиться значительного уменьшения коэффициента термического расширения. Это связано с тем, что силикатные слои слабо деформируются и не дают возможности теплового расширения наполненной ими полимерной матрицы. В связи с этим установлено, что нанокомпозиты на основе полимер-глина приобретают

повышенную температуру разложения, то есть они более термоустойчивы, чем матрица полимера.

Интеркалированный наноккомпозит, полученный из расплава смеси полиэтиленоксида (40 масс. %) в Li-монтмориллоните (60 масс. %), показывает более стабильную ионную проводимость при более низких температурах, чем из расплава с обычной смесью полиэтиленоксид / Li-монтмориллонит [86], что является хорошим примером нахождения способа регулирования электропроводности полиэтиленоксида. Подобное повышение электропроводности полиэтиленоксида является следствием того, что он не кристаллизуется в состоянии интеркаляции, из-за чего кристаллиты, подобные диэлектрику, исчезают. Замечена и высокая ионная электропроводность наноккомпозитов на базе полиэтиленоксида при комнатной температуре, что обещает хорошую перспективу в качестве электропроводящего материала.

Отмечена повышенная сорбционность у наноккомпозитов на базе гидрофильных полимеров с наполнителями из монтмориллонита, и владение этим свойством показывает не только поверхность наноккомпозита, но и пространство между слоями. Исследованиями выявлено, что такие композиты [85-88] имеют органфильное сорбционное свойство и неплохо адсорбируют по отношению к тяжелым металлам. Работы [87,88] показывают, что при внесении глины, как наполнителя, в пределах 5% масс полимера скорость горения наноккомпозитов снижается, тепловыделение также уменьшается, а зольность повышается.

1.6. Наноккомпозиты на основе полипропилена

Определяющими в проявлении физико-механических свойств наноккомпозитов являются структура и свойства пограничных молекул материала. Композиты, получаемые по традиционной технологии, не имеют разительного отличия свойств от компонентов, на основе которых они формируются. Когда в полимерный материал взамен традиционных наполнителей добавляли

нанонаполнители в малых дозах, у получаемого композиционного материала появлялся широкий диапазон механических, тепловых и барьерных свойств [88], что вызывало широкий интерес к этим объектам.

Глинистые минералы, которые разбухают и являются семейством смектитов [89]: бентонит, пермикулит и монтмориллонит, вызвали небывалый интерес тем, что хорошо диспергируются и образуют отдельные монослои, между которыми образуются межплоскостное пространство, где возможно проникновение полимерных цепочек. Из семейства глинистых минералов особое внимание вызвал монтмориллонит, который имеет широкое распространение в природе, в том числе на юго-западе Республики Таджикистан [90].

Слои ММТ снаружи охвачены двумя кремний-кислородными сетками, а в промежутке находится алюмокислородная метка (рис. 5). В структуре слоистых глин главными составляющими являются кремнекислородный ион

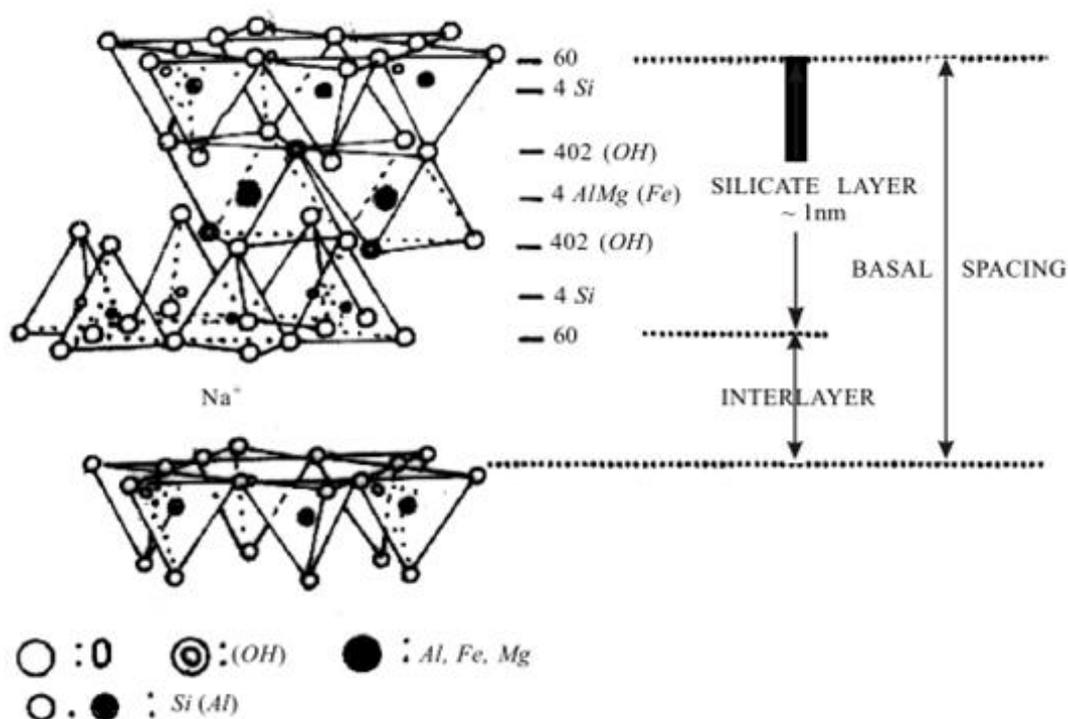


Рисунок 5 - Структура монтмориллонита [91].

SiO₄ и алюмокислородный ион Al(O,OH)₆. Структура иона SiO₄ выглядит в виде правильного тетраэдра, где на вершинах расположены атомы кислорода, в центре тетраэдра находится атом кремния. Правильный октаэдр описывает ион

$Al(0,0H)_6$, у которого в вершинах расположены атомы кислорода и группы OH, а в центре – атом алюминия. Благодаря этим структурным единицам образуются соответствующие тетраэдрические и октаэдрические двумерные сетки. Грани этих сеток имеют близкие размеры, и это позволяет им сочленяться друг с другом посредством ионной связи кислорода и формировать слои (из двух, трех и большего числа пакетов) глинистого минерала [91,92].

Элементарный пакет слоя ММТ имеет толщину порядка 0,96 нм. Катионы металлов: Na^+ , Li^+ , Ca^+ и др. , которые уравнивают отрицательный заряд слоев, содержатся в зазорах между пакетами. Все слоистые глины владеют определенной емкостью катионного обмена. Катионы металлов таких минералов [91] имеют возможность заменяться на другие ионы во время реакции ионного обмена, что является основой модификации глинистого минерала различными модификаторами. Емкость катионного обмена считается важным свойством глинистого минерала и выражает количество обменных катионов в мг-экв, замещающих катионы другого типа из расчета на 100 г минерала.

Среди слоистых глинистых минералов ММТ [92] обладает самой большой емкостью катионного обмена (до 150 мг-экв./100 г). В межслоевом пространстве ММТ, кроме обменных ионов, присутствуют молекулы воды, количество которой имеет связь с валентностью катиона и относительной влажностью воздуха. У воздушно-сухого ММТ Na^+ расстояние между пакетами при относительной влажности 40-60% имеет значение порядка 0,28-0,30 нм. Одним из важных показателей слоистых глин является расстояние между плоскостями d_{001} , состоящее из толщины пластины и расстояния между пакетами. Толщина слоев минерала ММТ колеблется от нескольких десятков нм до 1 мкм, а в среднем – 0,2-0,3 мкм, и зависит от условий образования минерала. Параллельные слои монтмориллонита образуют кристаллы (тактоиды) и в каждом из них находится от 10 до 100 элементарных пакетов. Такая структура слоистых глин обуславливают высокой гидрофильности поверхности пакетов и, затрудняет их совместимости с органическими веществами гидрофобного характера, а также

падению равномерного распределения частиц в полимерной матрице. Чтобы добиться термодинамической совместимости слоистой глины и матрицы полиолефинов, внутреннюю поверхность слоев минерала монтмориллонита делают органомфильной путем модификации минерала органическими солями (рис. 6, 7).

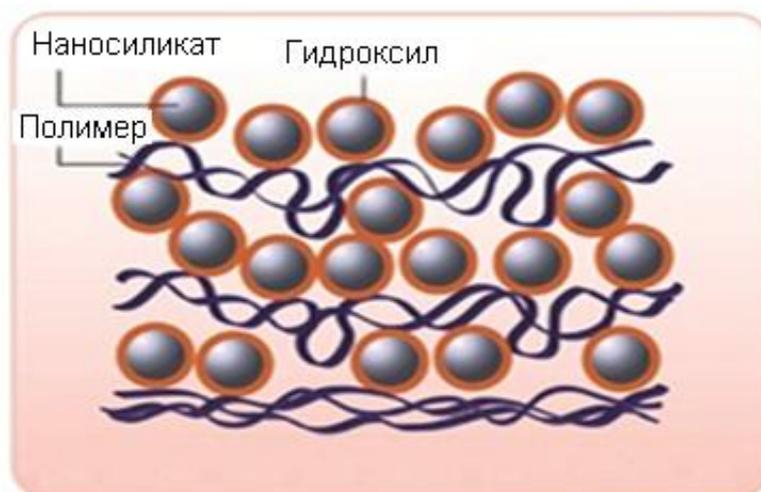


Рисунок 6 - Полимер в модифицированных наносиликатах [92].

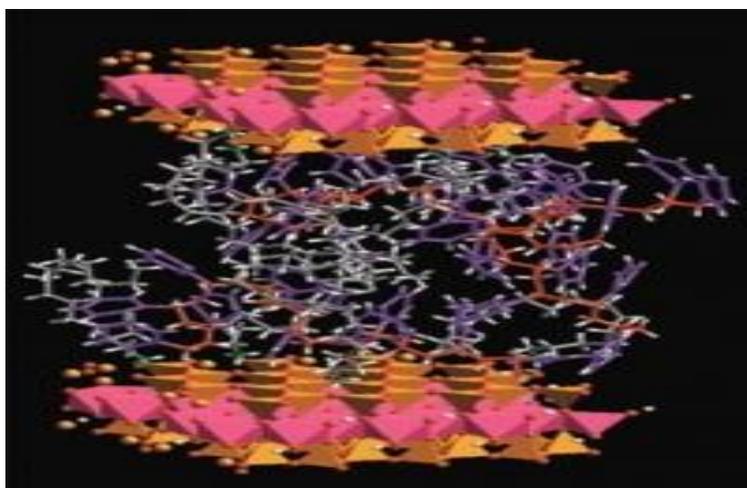


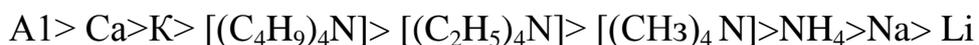
Рисунок 7 - Наночастицы оксида кремния в полимерной матрице [92].

В [93] проведено теоретическое и экспериментальное исследование термодинамики процесса интеркаляции матрицы гидрофобизированного полимера в межплоскостное пространство слоистого силиката. Выявлено, что между слоями глины коэффициент диффузии макромолекул имеет тенденцию к

повышению по мере увеличения длины алифатической цепи органического модификатора и зависит от соотношения плотности заполнения пространства между слоями и полярности компонентов. Введение вместо катионов металлов в пространство между слоями силикатов органических молекул с длинными алифатическими радикалами [93] позволяет улучшить органофильность минерала.

В пространстве между слоями силиката при внедрении молекул модификатора [93] возникает хемосорбция аминогруппы на отрицательно заряженных пакетах, при этом алифатические хвосты находятся в межслоевом пространстве, которые раздвигают смектитные слои. Наполнение межпакетного пространства слоистой глины модифицируемыми молекулами превращает неорганический минерал в органофильный и увеличивает межслойное расстояние структур глины. Интеркалирование цепочки макромолекул удерживается в галереях с помощью алифатических цепей, предварительно иммобилизованных на поверхность силиката.

Разработан ряд замещающей способности [94] обменных катионов по результатам экспериментов:



По этому ряду можно делать выводы, что ионы элементов, находящихся левее, могут вытеснять ионы элементов справа. Например, ион аммония NH_4^+ может занять место Na^+ и Li^+ . Учитывая это, все чаще для модификации Na^+ и Li^+ - монтмориллонита применяют различные производные аммония, в основном амины, содержащие аминогрупп из одной или нескольких алифатических цепей разной длины. Алифатические цепочки амина – углеводородные неполярные, а спирты, кислоты и эфиры - полярные. Как правило алифатической цепочки содержат от 5 до 20 углеводородных звеньев

Прочность и жесткость находят взаимное сочетание при использовании анизотропных наполнителей наномасштаба, однако возникают определенные трудности в равномерном распределении наночастиц наполнителя в матрице

полимера из-за сильных внутренних взаимодействий, что не позволяет их широко применять. Ряд работ [95-97] посвящен вопросам разработки способов получения нанокомпозитов с образованием полимер/органоглина с приемлемым распределением частиц наносиликатов. Несмотря на небольшие затраты при получении нанокомпозитов на основе полимер/органоглина возникли трудности в процессе интеркаляции и разделении слоев силикатов. На процесс разделения слоев и эксфолиации существенное влияние оказывают силы взаимодействия между поверхностью наночастиц силиката и полимером.

В работах [95,96] по результатам исследований предлагается 2-стадийный метод деламинации расплава и эксфолиации органической глины. На первом этапе при интеркаляции макромолекул полимера внутрь предварительно расширенных галерей наночастиц должны быть созданы условия прохождения полимерных цепей. После этого, вследствие вхождения полимерных цепей в галерею силиката при наличии сродства поверхностной структуры наполнителя и макромолекул полимера, происходит расширение расстояния между плоскостями. Смысл этого способа состоит в том, что вначале происходит диффузия полимерных цепей из массы в галерею слоистой органоглины, и поэтому не требует больших напряжений сдвига, а соответствующее сродство полимера к поверхности наночастиц глины становится основной движущей силой при этом способе.

Наибольшую применимость этот способ нашел при использовании полимеров с полярными группами, на уровне полярности с гидроксильной группы на поверхности органоглины. Во втором этапе этого метода происходит эксфолиация тактоидов наноглины под влиянием сдвига и удара. При этом происходит уменьшение толщины слоев из-за отслаивания их друг от друга, а контактная площадь между слоями органоглины и матрицей полимера увеличивается. Благодаря высокой интенсивности сдвига образуются гибриды полимер/органоглина, а также происходит увеличение единообразных частиц. Варьируя временем смешивания и конфигурацией винтовой нарезки шнека

экструдера, можно добиваться улучшения процесса равномерного распределения [97]. При применении в качестве полимера полипропилена, если поверхность наночастиц наполнителя в ходе процесса не будет взаимодействовать с компатибилизатором, используемые сдвиговые деформации не могут быть причиной деляминации тактоидов. В целях улучшения процесса смешивания органоглины с полипропиленом были проведены инициативы совместного использования полипропилена и полярных олигомеров с функциональными группами, называемыми компатибилизаторами, например малеиновый ангидрид к неполярной цепи ПП. В этом случае происходит полная совместимость полученного функционального полимера с органоглиной и матрицей полимера.

Получение нанокompозита становится легче при использовании функциональных полимеров, взаимодействующих с солями алкила аммония [98]. Если это полимер пропилен, то следует применять компатибилизатор, например модификацию ПП малеиновым ангидридом.

Преимущество модифицированного малеиновым ангидридом полипропилена [98] выражается в следующих его химических свойствах:

1. Скорость сдвига и показатель текучести расплава зависят от молекулярной массы.
2. На функциональное состояние компатибилизатора оказывает действие количество групп малеинового ангидрида.
3. Необходима совместимость компатибилизатора с матрицей полипропилена.

Приведенным условиям соответствует полипропилен, модифицированный малеиновым ангидридом, хотя это может привести к ухудшению механических параметров получаемого нанокompозита, из-за снижения молекулярной массы сополимера. В работе [99] при применении малеинированного ПП в матрице полимера в пределах 10-25% можно достичь оптимальных величин механических свойств НК. Были получены разные противоречивые результаты по исследованиям, посвященным влиянию процентного содержания групп

малеинового ангидрида на процесс распределения наноглины в матрице полимера. Интеркаляция ПО между слоями наноглины [97-99] может усиливаться при высоком процентном содержании групп малеинового ангидрида, однако это может способствовать появлению несовместимости между ними и матрицей полипропилена и уменьшению параметров механических свойств.

Об эффективном действии компатибилизатора на распределение наночастиц глины в расплаве полимера говорится в работах [98-102]. Для увеличения диффузии между слоями галерей многие исследователи применяют ПО с низкой молекулярной массой. Тем не менее, несмотря на то, что применение в качестве компатибилизатора ($M_w=9100$) ПО с низкой молекулярной массой привело к лучшему распределению наночастиц, компатибилизатор с высокой молекулярной массой ($M_w=330\ 000$) способствовал значительному улучшению механических свойств. Четыре разновидности компатибилизаторов из матриц ПП с низкой, средней и высокой вязкостью и разными процентными содержаниями малеинового ангидрида были исследованы в работе [101]. Самый высокий модуль упругости был отмечен в НК, полученном из матриц ПП с низкой вязкостью, и применением компатибилизатора с малым процентным содержанием малеинового ангидрида (0,55%). И, наоборот, при повышении содержания малеинового ангидрида происходило ухудшение физико-механических свойств, что и следовало ожидать. Вместе с тем процентное содержание малеинового ангидрида в матрице полипропилена и сформированного НК полимер/глина должно быть оптимальным, так как при уменьшении его ухудшается процесс распределения наночастиц.

Процесс формирования интеркалированной, эксфолиированной структур имеет зависимость от следующих свойств исходных компонентов: реологическая и термодинамическая характеристика матрицы полимера и компатибилизатора; размер, тип и плотность упаковки органомодификатора на поверхности глины. У разных видов компатибилизаторов (ПП с различной молекулярной массой,

малеинированный) выявлены [102] очень близкие степени распределения частиц при весовом соотношении малеинированного ПП и органической глины, равном величине 3:1, за исключением малеинированного ПП с низкой молекулярной массой с очень большими значениями показателя текучести расплава. Учет химических свойств компатибилизатора и условий процесса формирования НК выглядит следующим образом: для поддержания необходимого сдвигового напряжения и одновременно – создания момента на роторе пластомера смесь необходимо формировать из низкомолекулярного малеинированного полипропилена с более высоким показателем текучести расплава при более низких температурах. Если учесть реологические характеристики получаемых НК, то они показывают, что применение низкомолекулярного малеинированного ПП, имеющего хорошее взаимодействие с наноглиной, приводит к менее заметному улучшению механических и термо- и деформационных характеристик композиционного материала.

На механические свойства формируемого НК сильное влияние оказывает состояние интеркаляции цепей полимера в галереи ММЛ. На достижение хороших степеней интеркаляции и их регулирование эффективно действует процесс кристаллизации. Изменения морфологии и механических характеристик НК на базе ПП/ММЛ под воздействием процессов кристаллизации изучены в [101], где в качестве модификатора применялся малеинированный полипропилен. Действие наночастиц глины аналогично действию нуклеатора для матрицы ПП, не оказывающего влияния на скорость кристаллизации. Отмечены [103-108] увеличение модуля упругости, повышенная устойчивость к действию растворителей и увеличение ионной проводимости, уменьшение коэффициента термического расширения, низкие показатели газопроницаемости, которые, безусловно, являются важными характеристиками нанокомпозитов.

При постоянной температуре и низком содержании наполнителя [109] степень кристаллизации ПП увеличивается, а при возрастании доля добавки в наноматериале, повышается степень кристаллизации полимера. К возрастанию

степени кристаллизации приводит, также увеличение степени интеркаляции цепей макромолекул, при постоянном содержании количества глины. Такой же эффект вызывают при использовании сополимера полипропилена с небольшими содержаниями звеньев малеинового ангидрида. Как следствие возрастания степени кристаллизации возрастает модуль упругости композиционного материала.

Таким образом, модификация наполнителей [110] или исходных полимерных матриц, как уже отмечалось выше, проводится с целью образования совместимости обоих компонентов в системе нанокompозита в результате приближения гидрофобно-гидрофильного баланса. Поэтому модификации одного или обоих компонентов наноматериала на основе полимер-глины, является важнейшим этапом при создании нанокompозитов. Прочностные характеристики получаемого материала являются производным от степени интеркаляции и температуры кристаллизации полимера, совместный эффект которого, позволяет создавать нанокompозиты с заданными свойствами. Примерами новых нанокompозитов [111] с уникальными свойствами, не присущими обычным полимерам можно найти среды изделий автомобильной промышленности, устойчивые при функционировании при высоких температур.

В заключение литературного обзора следует упомянуть ещё об одном очень перспективном методе получения ПКМ – методе крейзинга [112-115], когда производится введение наполнителя в полимер при его деформации в адсорбционно-активных средах (ААС). Известно [112], что при деформировании полимера в ААС осуществляется ориентация макромолекул полимера в разобщенных в пространстве тончайших фибриллярных агрегатах. Это приводит к диспергированию твердого полимера на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенные микростотами примерно такого же размера.

Можно отметить две главные возможности практического использования этого явления [112]. Первая связана с развитием в деформируемом полимере

особого вида пористости нанометрического уровня. Во-вторых, при крейзинге возникающая пористость непрерывно заполняется окружающей жидкой средой, что обеспечивает проникновение в пористую структуру полимера любых не совместимых с полимером добавок, их равномерное распределение в его объеме в высокодисперсном состоянии. В результате и полимер и термодинамическое несовместимое с ним низкомолекулярное вещество не только оказываются взаимно диспергированными до нанометрического уровня, но и образуют с полимером высокодисперсную и очень однородную смесь.

Таким образом, крейзинг можно рассматривать как универсальный метод создания новых видов полимерных наноконпозиций с высокой взаимной дисперсностью термодинамически несовместимых компонентов на основе широкого круга стеклообразных и кристаллических полимеров [113, 114]. С помощью крейзинга простейшим путем можно получать пористые полимерные материалы с размерами пор 1-100 нм, суммарным объемом пор до 60% и удельной поверхностью до 100 м²/г и более [115].

Путем крейзинга удалось получить наноконпозиты не только на основе добавок, которые могут быть прямо введены в пористую структуру крейза в виде их раствора в ААС, но и веществ, которые нерастворимы в органических или водно-органических средах (металлы, оксиды, неорганические соли и т.д.) [112]. В последнем случае применяется способ введения в пористую структуру полимера неких прекурсоров с последующей их реакцией *in situ*, непосредственно в объеме полимера. Важнейшими стадиями крейзинга полимера в жидкой среде с прикладной точки зрения являются: стадия возникновения и роста крейзов и стадия коллапса его пористой структуры. Первая стадия определяет не только общую пористость полимера, но и максимально возможное количество выбранного наполнителя, которое можно ввести в его объем. Количество вводимого наполнителя зависит от объёмной доли возникающих пор, поскольку заполняется раствором добавки в ААС. Стадия коллапса пористой структуры обеспечивает закрепление молекул добавки в пористую структуру матрицы.

Таким образом, наряду с вышеперечисленными методами получения наноматериалов, крейзинг полимера в жидкой среде является универсальным и весьма перспективным способом, эффективность которого зависит от величины пористости и количества введенной добавки. Соотношение этих параметров, в свою очередь, зависит от двух конкурирующих процессов: развития пористости и от коллапса возникающей пористой структуры.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Полипропилен

В качестве матрицы при создании композиционных материалов использованы гранулы полипропилена (ПП) производства фирмы Arak petrochemical (Иран) торговой марки Morlen. Физические свойства использованной марки представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Физические свойства полипропилена*

№	Наименование показателя	Норма для марки
1	Индекс течения расплава, г/10мин	18 - 22
2	Аморфная плотность, г/см ³	0,85
3	Кристаллическая плотность, г/см ³	0,95
4	Средняя плотность, г/см ³	0,9
5	Температура плавления	173°C (448 К)
6	Разброс значений показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более	±15
	Насыпная плотность, кг/м ³ , не менее	не нормируют
7	Количество включений, шт, не более	3
8	Массовая доля золы, %, не более	0,045
9	Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,12
10	Массовая доля атактической фракции, %, не более	не нормируют
11	Массовая доля изотактической фракции, %, не менее	не нормируют
12	Отклонение массовой доли стабилизаторов, %, от указанной в рецептурах	+20
13	Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	31

*ММ(ПП) составляет 200-300 тыс., индекс полидисперсности 4,5.

Для улучшения совместимости ПП с ММЛ, в качестве исходного материала был использован также сополимер ПП с 4% малеиновым ангидридом (МПП), торговой марки PP-G101, производства фирмы «Кимия Джавид Сепакан» (Исфахан, Иран).

2.2. Наполнители

Силикагель. Частицы диоксида кремния из-за наличия большой площадью контакта имеют широкое применение в промышленности полимерных материалов. Поверхности этих частиц имеют как гидрофильные (гидроксильные группы и связи кислорода с водородом), так и гидрофобные группы (остаток силана). Гидрофобно-гидрофильная уравновешенность поверхности частиц диоксида кремния имеет существенное значение при использовании их в качестве наполнителя для композиционных материалов. В частности, для гидрофобных полимерных материалов в качестве добавки были использованы диметилсилан и гексаметилдисилан [116]. Много исследований было выполнено в направлении применения частиц кремнезема для различных полимеров [117-120]. Результатом таких исследований явилось установление фактов, что частицы диоксида кремния могут улучшить прочность, жесткость, модули упругости, способность к кристаллизации, вязкость, сопротивление внутри структурной ползучести и сплоченности в полиэтилене, полипропилене и термоэластопластов.

В зависимости от свойств поверхности наночастиц кремнезема [121-126] основной проблемой является несовместимость их гидрофильных групп с гидрофобными полимерами. В связи с этим модификация наночастиц кремнезема, с целью придания их поверхности гидрофобных свойств, приобретает особую актуальность. Таким образом, учитывая особую важность поставленной задачи, в данной работе нами проведено исследование по гидрофобизации поверхности нанокремнезема путем химической модификации их поверхности производными кремниевой кислоты и изучены вопросы совместимости модифицированного

материала с полипропиленом, а также влияние наночастиц кремнезема на улучшение физических и механических свойств нанокompозита.

В качестве наполнителей были использованы силикагель (СГ) марки 112210 КQ (производство фирмы «Merk» (Германия) и модифицированный монтмориллонит в виде диметилди(гидрогенизированных жиров(65% C18, 30% C16, 5% C14)) аммониевой соли, с дифракцией рентгеновского облучения (x-ray) $d_{001}=31,5 \text{ \AA}$, торговой марки Cloisite 15A (США), имеющей химическую формулу: $\text{ММЛ}-\text{COO}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{НТ})_2$, где НТ - гидрогенизированные жиры. Содержание аммониевой соли НТ в составе ММЛ составляло 1,25 мэк/г.

Электронно-микроскопические снимки наполнителя Cloisite 15A представлены на рисунке 8.

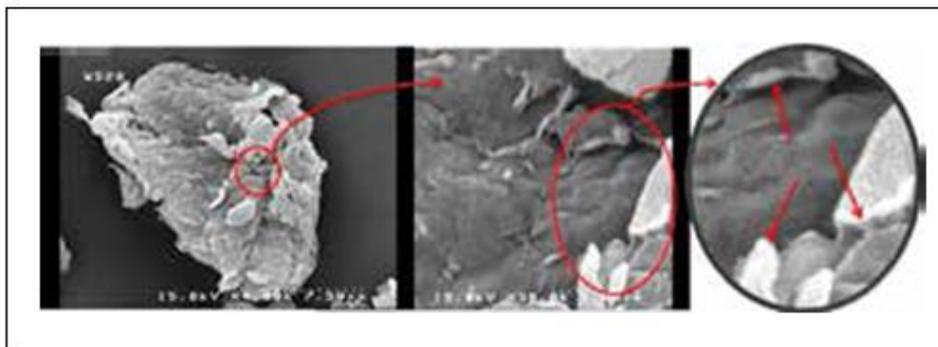


Рисунок 8 - Электронно-микроскопический снимок модифицированных наночастиц Cloisite 15A.

В качестве реактивов для гидрофобизации СГ были использованы гамма-аминопропилтриметоксисилан (ГАПТМС), винилтри(2-метоксиэтокси)силан и пропилтриметоксисилан, а для ММЛ - октадециламинобромид (ОДАБ). Все реактивы продукции фирмы «Фулко» (Швейцария).

2.3. Модификации силикагеля

СГ массой 600 г с помощью электрической мельницы измельчают до размеров 100 и 200 меш с выходом 400 г, обрабатывают концентрированной HCl,

перемешивая в течение 5 часов, промывают теплой дистиллированной водой до полного удаления кислоты и сушат.

Затем СГ с помощью механической мельницы снова измельчают, превратив его в пудру, перемешивают с 2н NaOH, оставляют на два дня при постоянном перемешивании. После полного растворения, СГ снова осаждают с помощью H_2SO_4 , добавляя последнюю до получения нейтральной среды. Образовавшийся СГ многократно промывают теплой дистиллированной водой. Промывание продолжается периодически или непрерывно в течение 12 дней, после чего полученный продукт высушивают при температуре $60^\circ C$ в вакуумном шкафу в течение четырех дней.

Для модификации берут рассчитанные количества СГ и соответствующей производной кремниевой кислоты, смешивают их и в образовавшуюся гелеобразную массу медленно добавляют толуол, центрифугируют, промывают сухим толуолом, сушат при $160^\circ C$ в течение 10 часов в вакуумном шкафу.

2.4. Приборы и аппаратура

В работе были использованы смеситель производства фирмы «Накке», реометр модели 200 UDS производства фирмы «Paar Physical», электронный микроскоп (ТЕМ) производства фирмы «Зойс» (Германия), термогравиметрический аппарат (TGA) и инфракрасный спектрометр (FT_IR) производства фирмы «Perkin Elmer», вакуумный шкаф Sonicator производства фирмы «Philips».

2.5. Способ получения композиционного материала

В смеситель вносили 50 г гранул ПП, при перемешивании температуру доводили до $180^\circ C$ и продолжали реакцию ещё в течение 3 мин, после чего вносили определённое количество (1.0, 3.0, 5.0%) модифицированного нано-СГ, продолжая перемешивание в течение ещё 10 мин. Аналогичные образцы нанокompозитов получали с использованием исходного СГ.

Для получения нанокомпозитов ПП и Cloisite 15A выдерживались в вакуумной печи в течение 12 часов при температуре 80 °С до полного удаления влаги с поверхности частиц. Расчетные количества гранулы ПП расплавляли при температуре 180 °С, смешивали с Cloisite 15A в необходимом количестве и проводили перемешивание расплава в смесителе (Haake Rheomixer) со скоростью 60 об/мин в течение 15 мин. Полученную смесь композиционного материала гранулировали с использованием экструдера модели WPC-4815 фирмы «Wopa Pars Mehr» и охлаждали до комнатной температуры. Затем с использованием лабораторной молотковой мельницы материал измельчали в порошок. Образцы для испытания механических свойств были приготовлены методом горячего прессования в виде пластины.

2.6. Методика испытаний нанокомпозитов

Для измерения вязкоупругих свойств использовали реометрическую установку с геометрическим листом. Реометрические испытания отражены в виде температурного графика в пределах температуры от -15 до +50°С с изменениями в 1% и частоты в 5 Гц. Для реометрических испытаний в частотном графике в пределах от 0.01 до 500 Гц, выбраны 1%-ный интервал изменений и температура 200°С.

Характер распределения наночастиц силикагеля и его модифицированных производных в композитах был проанализирован методом электронной микроскопии (ЭМ).

Морфология полученных нанокомпозитов подверглась испытанию с использованием рентгеновского аппарата «Advance Siemense D500» (Германия) с рассеянием света длиной волны 1,54 Å, ускоряющим напряжением 40 кВ, при токе 30 мА. Дифракционные спектры 2θ исследовались между 2 - 10°. Расстояние между слоями (d_{001}) было определено по закону Вульфа- Брэггов: $2d\sin\theta = n\lambda$.

Испытания на растяжение, изгиб, ударную прочность проводились на установке MTS модели 10/M (Польша) при комнатной температуре. Были выбраны образцы пластин с размерами 76x6x36 мм. Испытания на растяжение выполнены со скоростью 50 мм/мин при различных нагрузках.

Исследованы динамические механические свойства нанокompозитов в диапазоне $-10 \sim +25^{\circ}\text{C}$. Измерены зависимости модулей упругости, потери нанокompозита полипропилена и его вязкости от температуры и частоты (в пределах $0,01 \div 1000$ Гц) с исходными и модифицированными наносиликатами при разных степенях наполнения, %: 5,0; 3,0 и 1,0.

Далее у полученных образцов определяли модули растяжения, изгиба и сопротивления на ударную прочность, показатели вязкоупругости. Проведены динамический и механический анализы образцов на установке Tritec 2000 DMA фирмы Triton Technology (Великобритания). Испытания выполнены при частоте 1 Гц в интервале температур $110-170^{\circ}\text{C}$ со скоростью теплоподдачи $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

2.7. Проведение тестовых механических испытаний нанокompозитов

1. Тестовые испытания на определение ударной прочности были проведены на установке ((ISO179 (DIN53453). Температура испытания - 30°C .
2. Тестовые испытания для определения модуля упругости на растяжение были проведены на установке((ISO527 - (DIN53455) при 23°C и влажности около 50%. Тесты с проводились на двух скоростях: 1мм/мин; 1 мм / 50мин
3. Тестовые испытания для определения модуля упругости на изгиб были проведены на установке (ISO178 (DIN53452) при 23°C и влажности около 50%. Тесты с проводились на двух скоростях: 1мм/мин и 0,1 мм / мин.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Гидрофобизация поверхностей наночастиц силикагеля и монтмориллонита, изучение их структуры и теплофизических свойств

Полипропилен широко применяется в инженерной технике, устройствах космических спутников, спортивном снаряжении и др. С целью снижения себестоимости и улучшения переработки ПП в изделиях в литературе в последние годы появилось множество работ, посвящённых модификации ПП с неорганическими наноразмерными материалами.

Для увеличения совместимости природных минералов с полиолефинами особое значение приобретают работы, направленные на модификацию первых, различными функциональными соединениями [127], приводящими к созданию неполярной группы на поверхности наночастиц глины.

Модификация поверхности наночастиц силикагеля [128-130]. Поскольку природные минералы содержат, кроме основного компонента, смеси других веществ, для выявления основных закономерностей взаимодействия полимера и наночастиц можно использовать хорошо охарактеризованный СГ.

В связи с этим цель настоящей части работы заключается в модельной разработке способов модификации СГ с использованием производных кремниевой кислоты и создание гидрофобной оболочки на поверхности наночастиц полученного материала.

На рисунке 9 приводятся электронно-микроскопические снимки исходных нано-СГ. Видно, что частицы нано-СГ имеют сферическую форму, их размеры распределены в области 30-60 нанометров. Плотности (ρ) исследованных образцов по данным гравиметрического анализа для СГ составляют $\rho=0,7$, а при уменьшении величины частиц до наноразмеров - $1,2 \text{ г/см}^3$. На рисунке 10 приводятся результаты рентгенографического исследования нано-СГ.

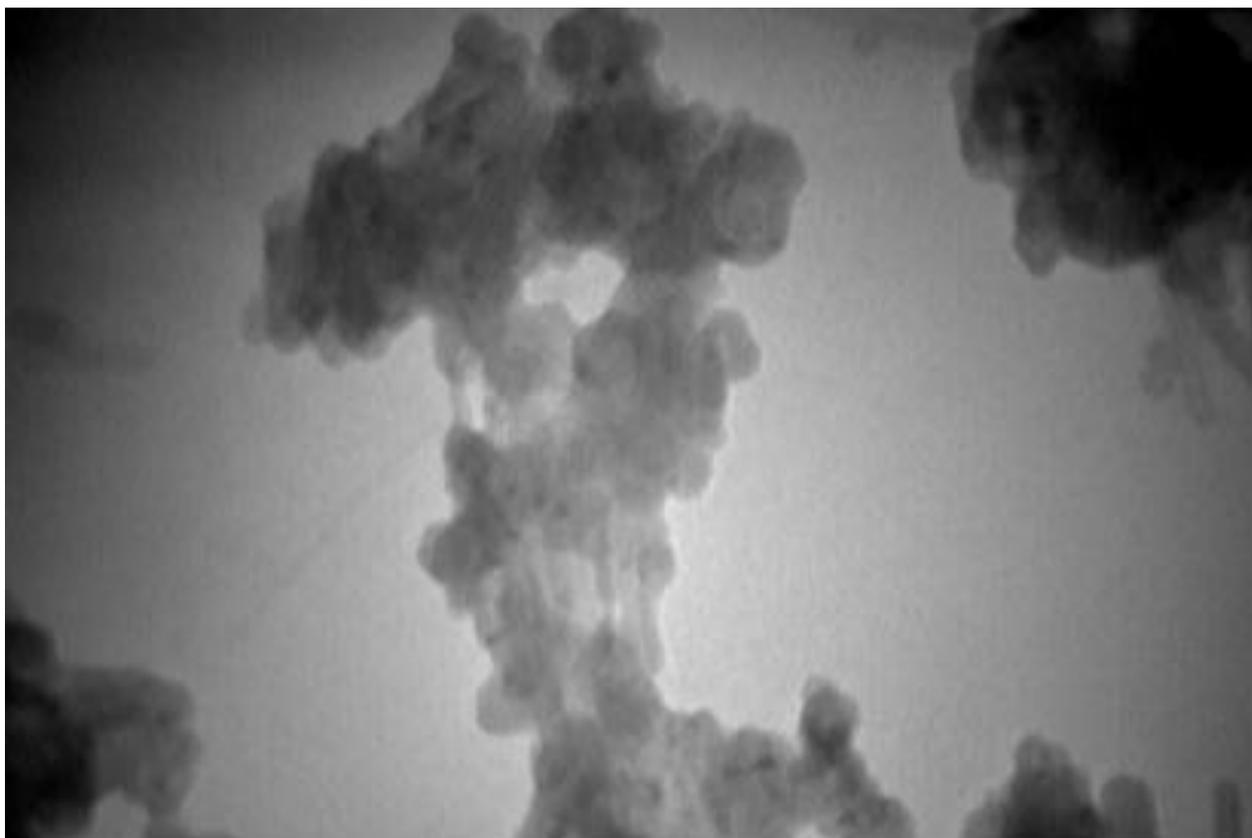
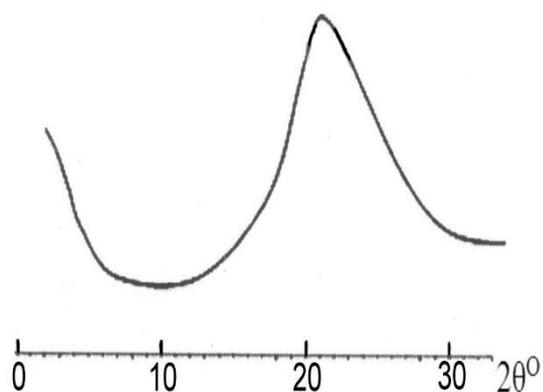


Рисунок 9 - Электронно-микроскопический снимок нано-СГ (1см=60 нм).

Рентгеновская дифракция порошков силикагеля была получена с использованием излучения, фильтрованного никелем ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). Из рисунка видно, что в интервале углов рассеяния $2\theta=6-30^\circ$ наблюдается один широкий дифракционный максимум на угле $21,75^\circ$, что соответствует периоду идентичности структуры с $d=0,406$ нм, с радиальной полушириной рефлекса $\Delta 2\theta=350$ угловых минут, что соответствует размеру областей когерентного рассеяния примерно 1,5 нм. Из сравнения размеров наночастиц, полученных методами рентгенографии и электронной микроскопии, следует, что агрегаты СГ представляют собой сферические конгломераты (микроблоки), состоящие из

Рисунок 10 - Рентгенограмма нано-СГ.



20-40 наночастиц, сильно дефектных по структуре.

Наиболее характерные картины ИК-спектра наночастиц силикагеля представлены на рисунке 11.

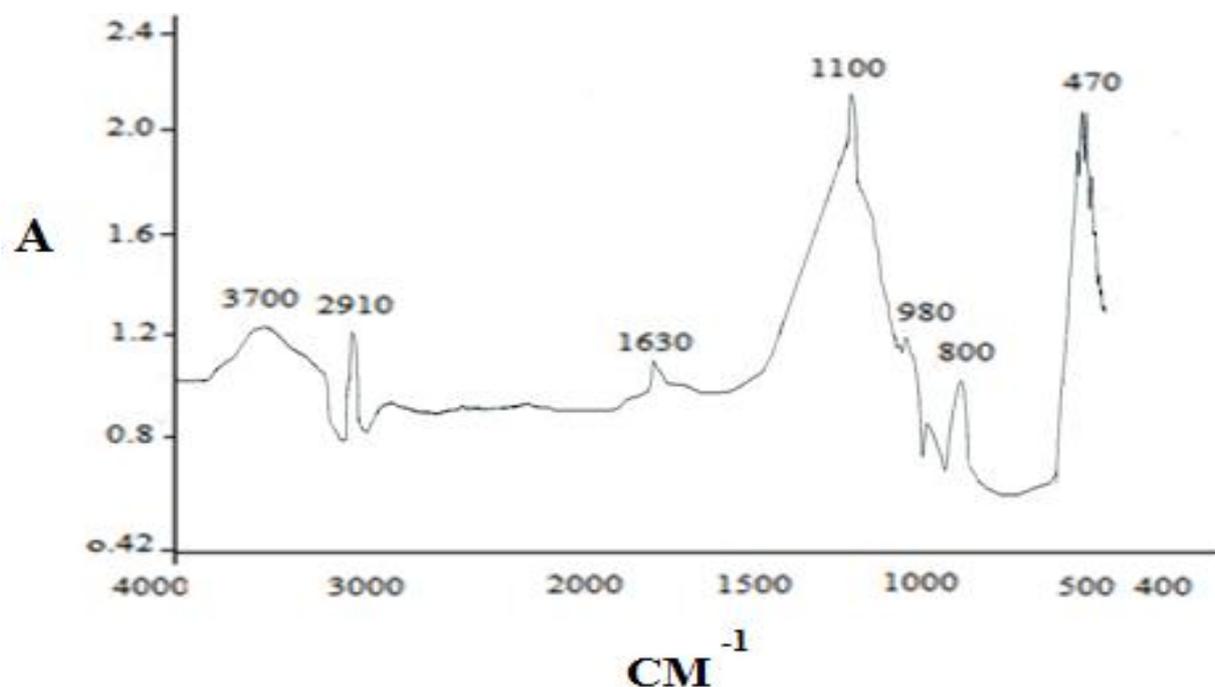


Рисунок 11 - ИК-спектры наносиликагеля.

Видно, что в области поглощения от 3000 до 4000 см⁻¹ проявляется поглощение гидроксильных групп. Валентное колебание группы Si-O-Si проявляется в области 470 см⁻¹, его обертоновое колебание при 800 см⁻¹, а при 1100 см⁻¹ проявляется валентное колебание групп – Si-OH и Si-O-C. При модификации наносиликагеля, в зависимости от природы производных кремниевых кислот, использованных для этой цели, проявляются валентные колебания групп: C-H (1390,3460), C=C (1650 см⁻¹), N-H (1720,3710), что свидетельствует о протекании реакции переэтерификации между эфирными группами производных кремниевых кислот и гидроксильными группами поверхности силикагеля. Этот процесс можно проиллюстрировать с помощью следующей схемы химической реакции (рис.12):

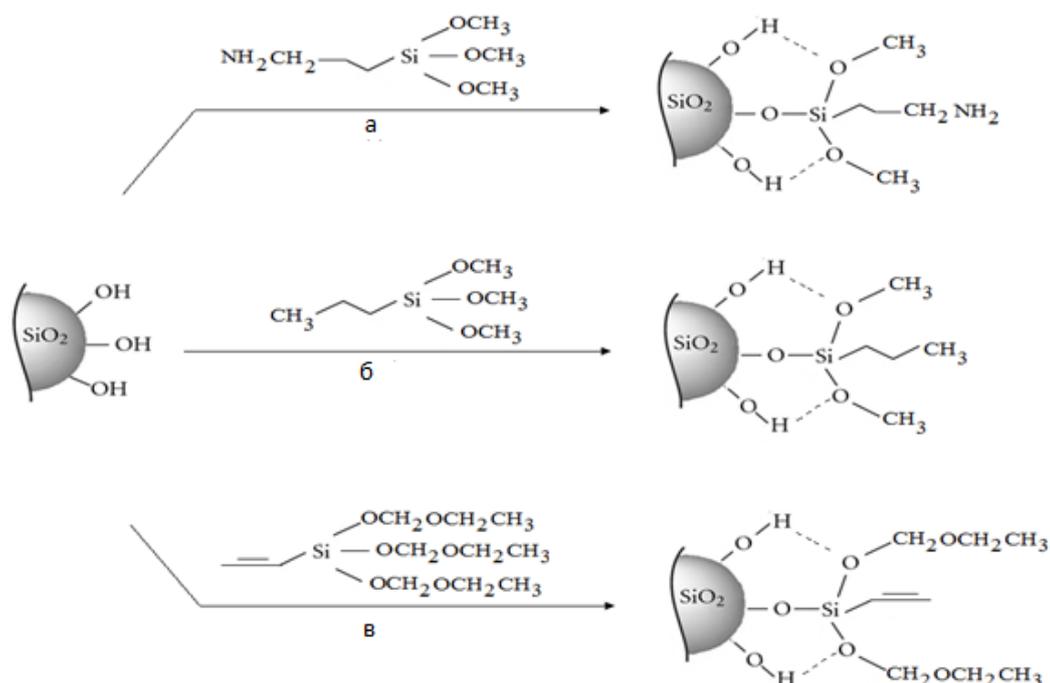


Рисунок 12 - Схема химической реакции между нано-СГ и пропилтриметоксисиланом.

На рисунке 13 приводится сравнительная термогравиметрия исходного наносиликагеля и соответствующих образцов после модификации. Из рисунка 13 видно, что в области температуры от 100 до 150 °С наблюдается потеря массы, как для исходного, так и для модифицированных образцов. В этой области для исходного образца силикагеля потеря массы достигает 5%, а для модифицированных образцов от 2 до 3%. Снижение потери массы для модифицированных образцов, скорее всего, связано с уменьшением массы гидратной воды за счёт гидрофобизации поверхности наночастиц СГ углеводородными остатками соответствующих кислот. Следующее снижение массы образцов имеет место в области температур от 310 до 520 °С. Снижение массы образцов, по-видимому, связано с потерей поверхностных модификаторов наночастиц СГ. После температуры 520 °С и выше происходит потеря формы частиц и, по-видимому, изменение кристаллической решетки СГ.

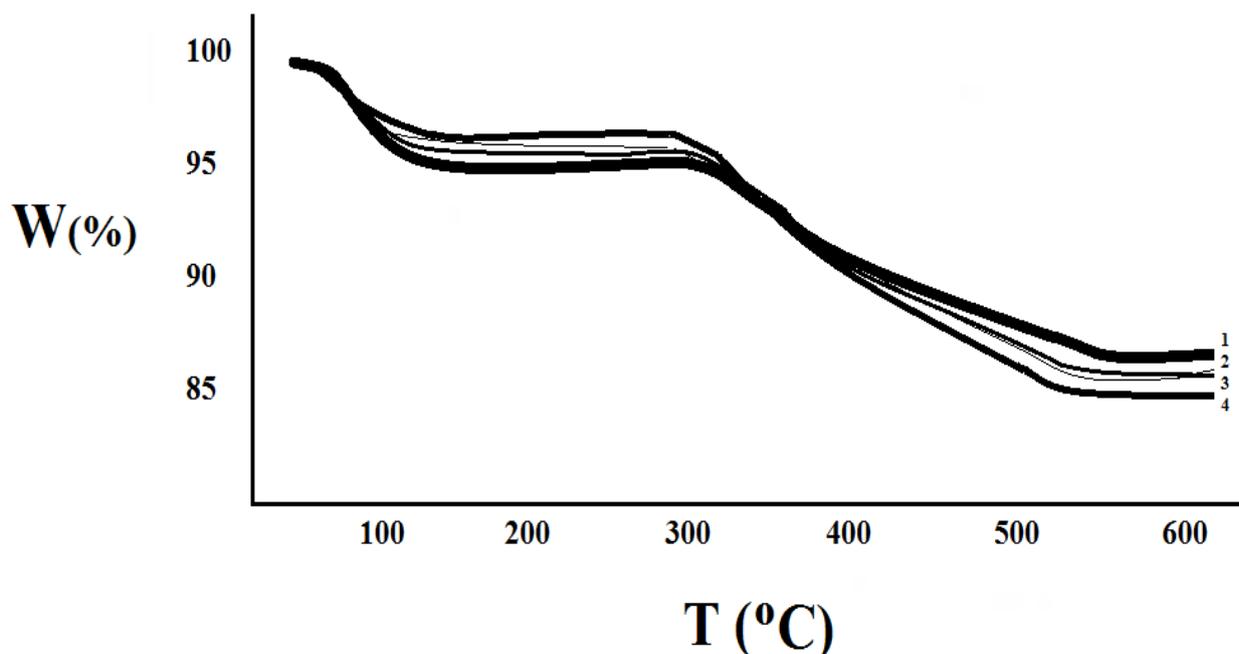


Рисунок 13 - Термогравиметрии исходного и модифицированных образцов силикагеля. Модифицировано: гамма-аминопропилтриметоксисиланом (1), винилтри(2-метоксиэтокси)силаном (2), пропилтриметоксисиланом (3) и исходный немодифицированный наносиликагель (4).

Таким образом, модификация поверхности наночастиц с использованием реакции переэтерификации между гидроксильными группами СГ и сложноэфирной группой производных кремниевой кислоты приводит к значительной гидрофобизации поверхности наночастиц и способствует возрастанию совместимости наполнителя с полимерной матрицей.

Модификации монтмориллонита октадециламинобромидом [131]. Целью настоящей части работы является проведение модификации поверхности наночастиц ММЛ ОДАБ-ом и использование продуктов реакции для создания нанокompозита на основе полипропилена. ИК-спектры ММЛ, мод-ММЛ и ОДАБ приведены на рисунке 14. Как видно из рисунке 14, поглощения в областях 3628.30 и 1637.99 cm^{-1} , характерных для колебания О-Н групп ММЛ, проявляются как для исходного, так и для модифицированного образцов.

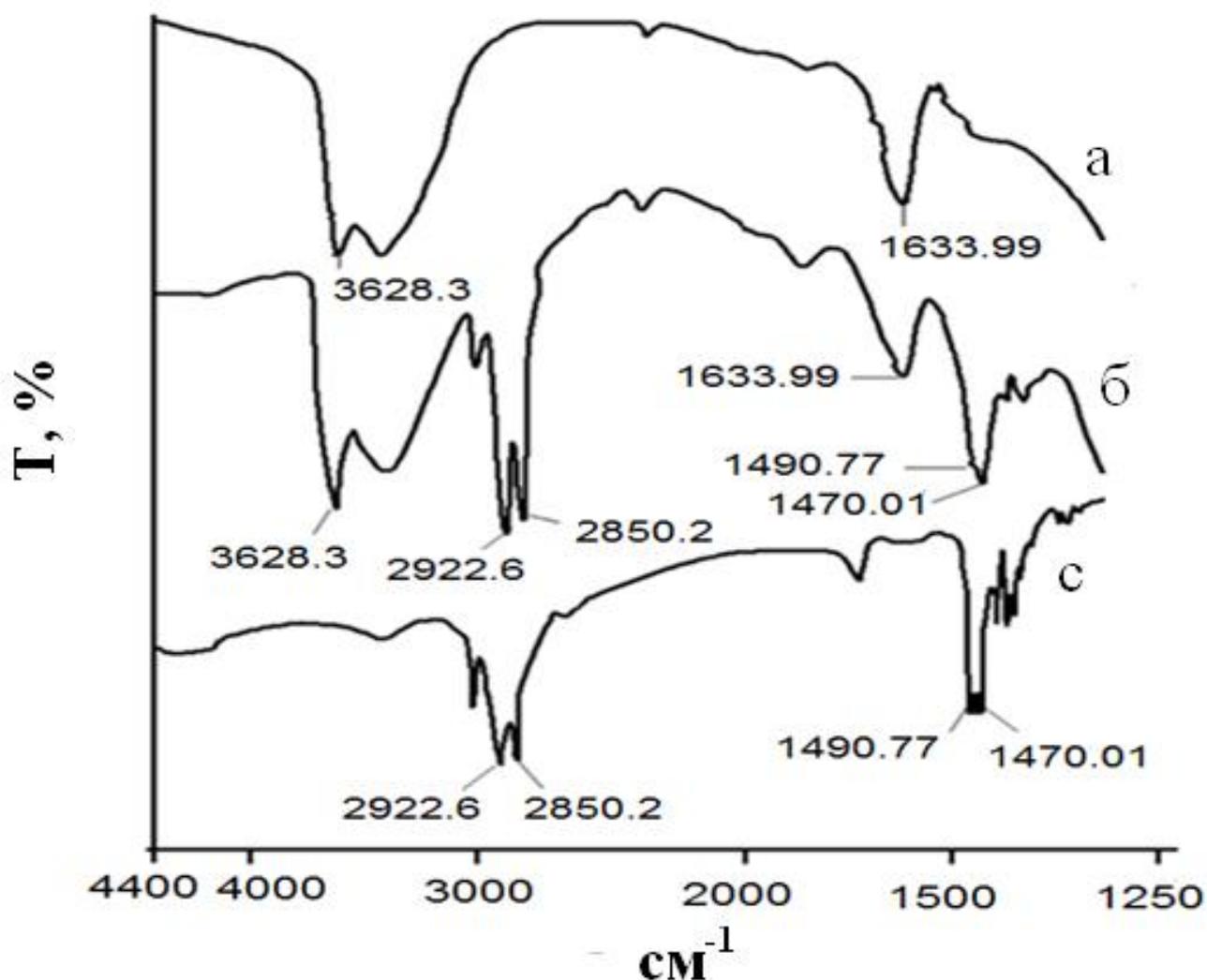


Рисунок 14 - ИК-спектры ММЛ (а), мод-ММЛ (б) и ОДАБ (с).

Проявляется также два поглощения в областях 2922.61 и 2850.15 cm^{-1} , характерных для колебаний С-Н-групп. Аналогичным образом поглощения N-H группы обнаруживаются в областях 1490 и 1470 cm^{-1} , как в исходной ОДАБ, так и в мод-ММЛ. Представленные данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о протекании реакции ионного обмена с образованием комплекса ММЛ и ОДАБ с освобождением неорганической соли - бромид натрия.

Рентенографии исходного и модифицированного порошка приводятся на рисунке 15. Как видно из рисунка 15, пики исходного и модифицированного ММЛ имеют величины $7,06^\circ$ и $4,68^\circ$ соответственно.

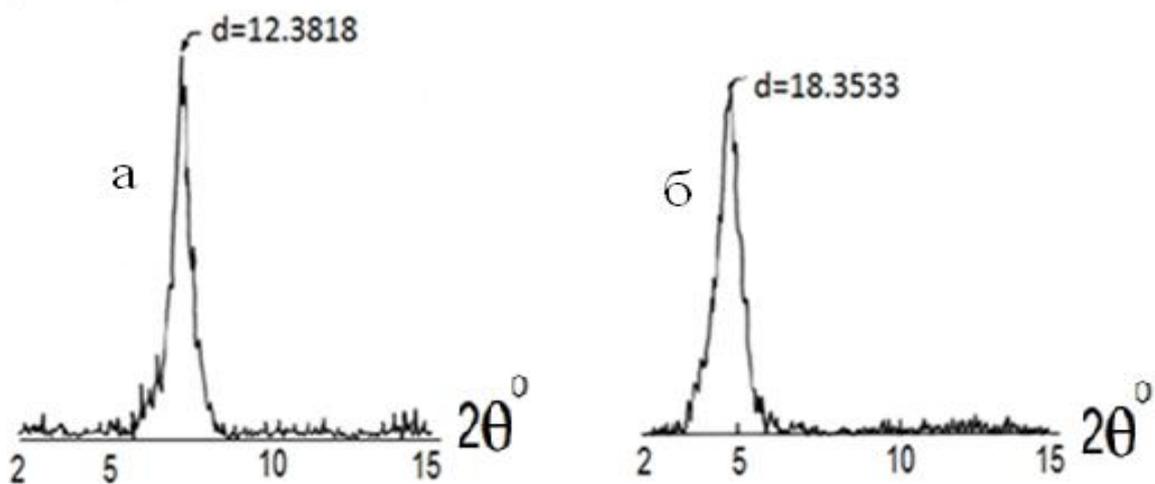


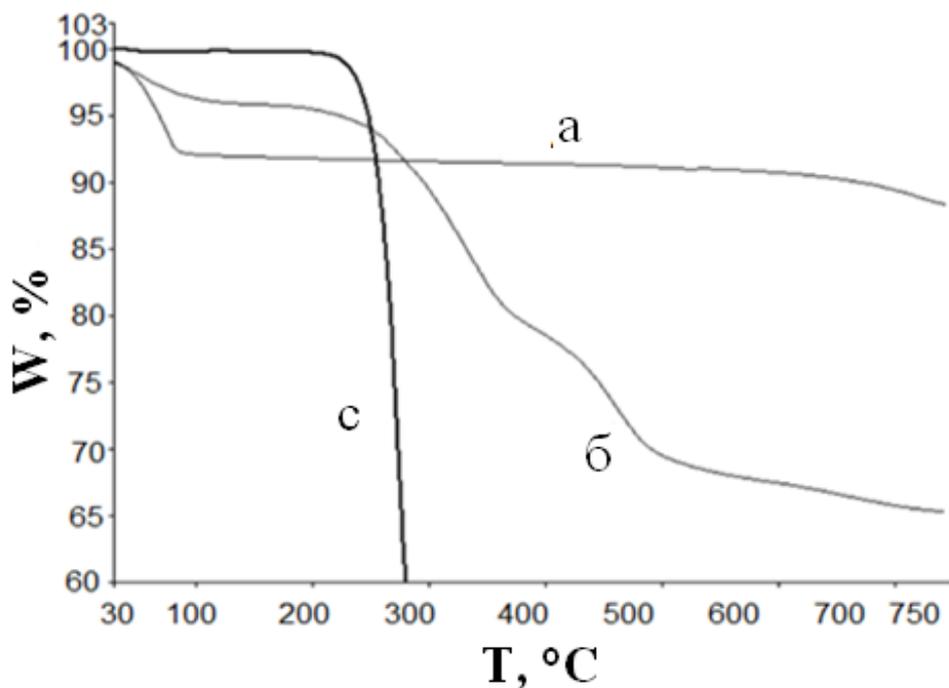
Рисунок 15 - Рентенограмма ММЛ (а) и мод-ММТ (б).

Разность этих величин свидетельствует об увеличении расстояния между слоями модифицированного порошка, что является следствием наличия алкильной группы.

Кривые ДТА ММЛ и мод-ММЛ представлены на рисунке 16. Видно, что для ММТ потеря в массе (в пределах 7%) происходит при температуре 30-100°C, что является следствием удаления гидратной воды.

Рисунок 16 - Кривые ДТА ММЛ (а), мод-ММЛ (б) и ОДАБ (с).

Затем значительные потери массы происходят при 630-745°C, вероятно, из-за



удаления группы О-Н в ММТ. Потеря массы для мод-ММТ (б) происходит в три этапа. Вначале наблюдается незначительное уменьшение массы (в пределах 3%) в области температур 28 - 100°C, что связано, по-видимому, с гидрофобизацией ММЛ и снижением содержания гидратной воды при его модификации. Последующее уменьшение массы (в пределах 25%) происходит при температурах от 230 до 500°C, что, по-видимому, является следствием разложения и окисления солевой связи. Необходимо отметить, что в расплавленной смеси ПП и ММЛ при температуре 225°C потеря массы не наблюдается.

Электронно-микроскопические снимки ПП, наполненных ММЛ и мод-ММЛ, представлены на рисунках 17 и 18.

Рисунок 17 - Электронно-микроскопические снимки ПП, наполненного ММЛ.



На электронно-микроскопических снимках видно, что наполнитель более равномерно распространен на матрице ПП при использовании мод-ММЛ (рис.18), чем для исходного ММЛ (рис.17) и имеет размеры от 100 до 500 нм.

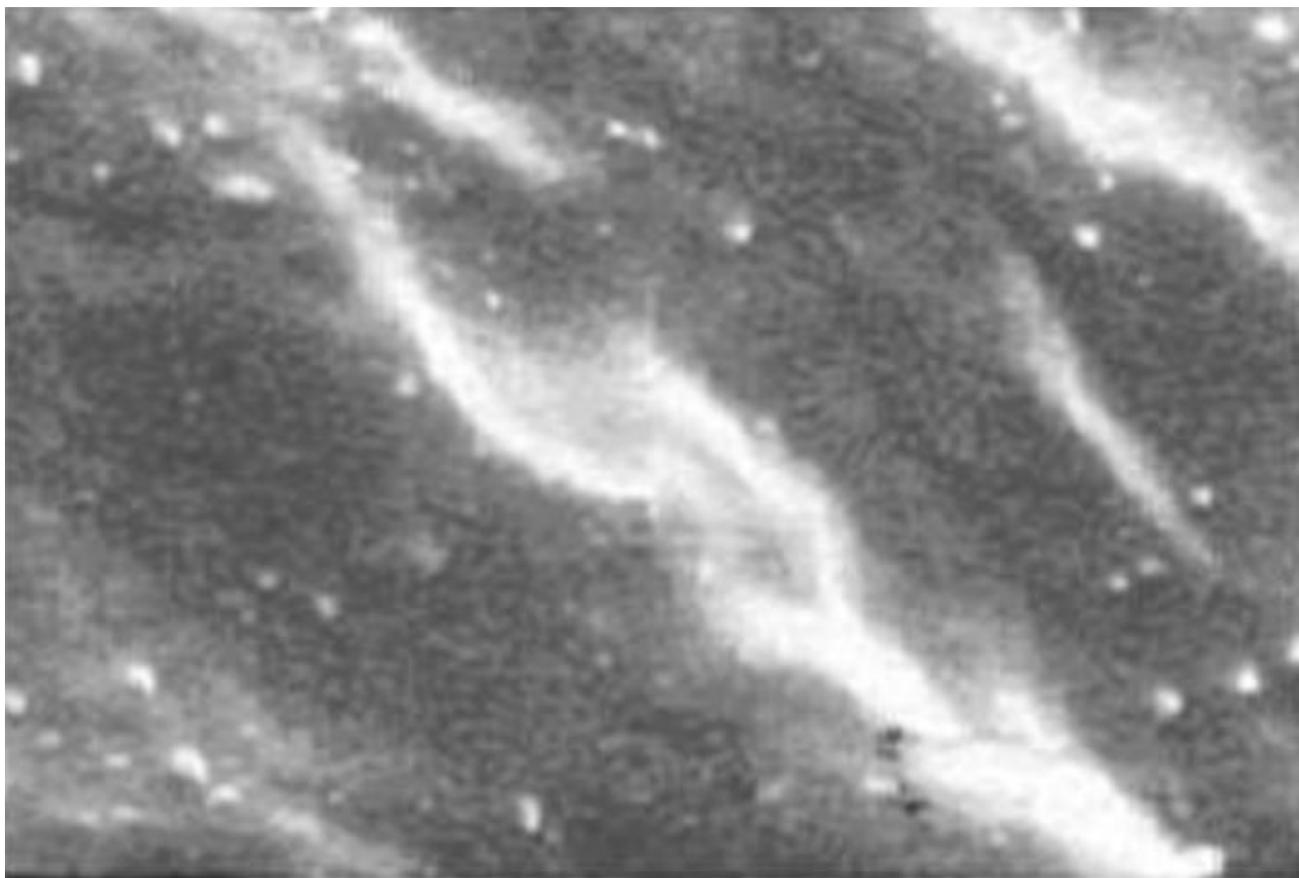


Рисунок 18 - Электронно-микроскопические снимки ПП, наполненного мод-ММЛ.

Таким образом, монтмориллонит может быть использован в качестве наполнителя при создании нанокomпозиционных материалов на основе полипропилена. Гидрофобизация поверхности ММЛ приведет к улучшению совместимости ПП и мод-ММЛ и, в конечном счете, к равномерному распределению наполнителя в матрице полимера.

3.2. Физико-механические свойства композитов полипропилена, наполненных модифицированными наносиликатами

В предыдущем параграфе, с целью гидрофобизации поверхности наночастиц силикагеля, проводились его модификации тремя производными кремниевой кислоты. Целью настоящей части работы является сравнительное изучение физико-механических свойств композиционных материалов на основе ПП, наполненных наносиликагелем (нано-СГ) и модифицированным ГАПТМСом нано-СГ (мод-ГАПТМС-нано-СГ).

Типичные электронно-микроскопические фотографии композиций ПП-нано-СГ и ПП- ГАПТМС-нано-СГ с 3.0 % наполнителя приведены на рисунках 19 и 20.

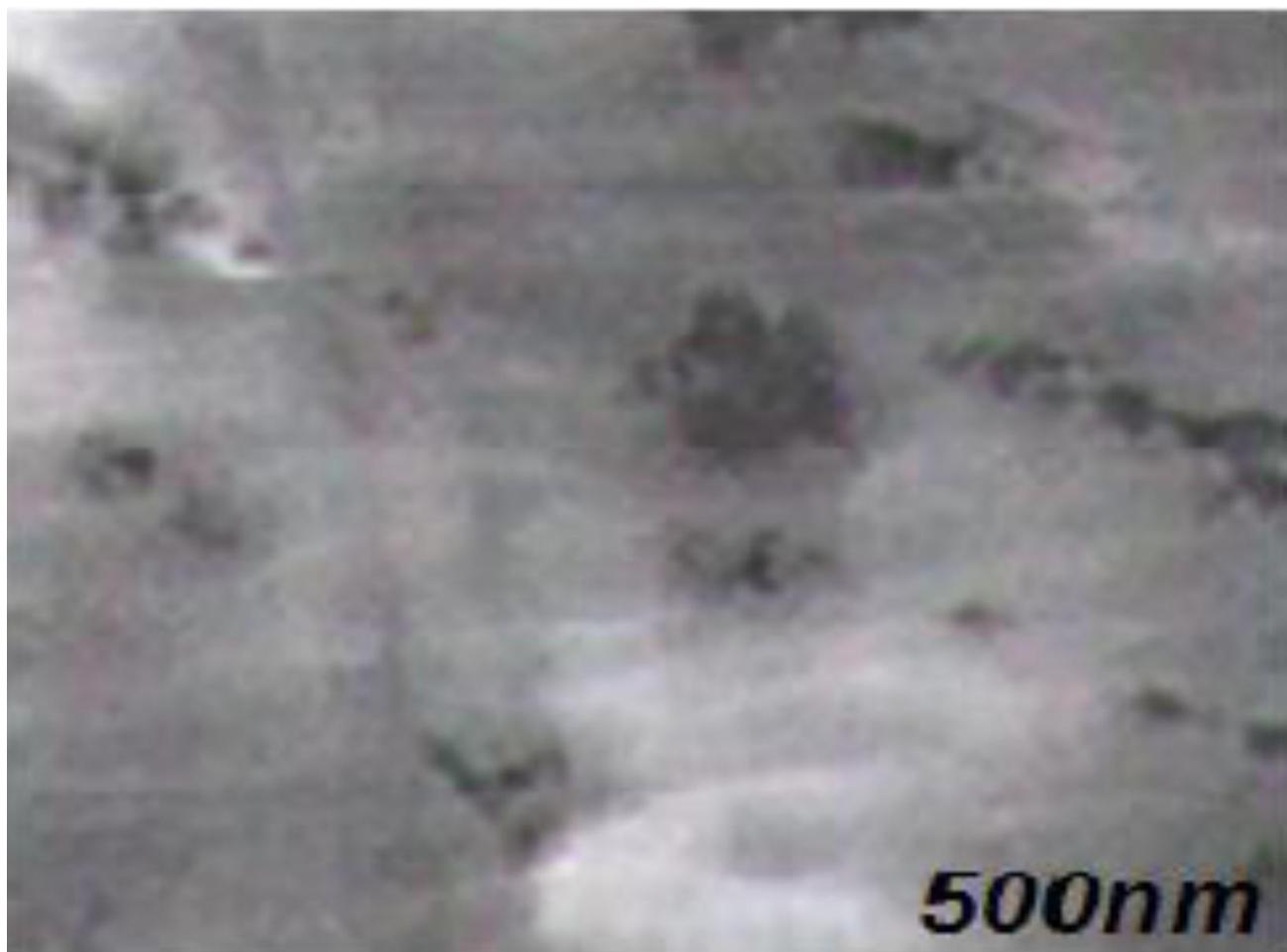


Рисунок 19 - Электронно-микроскопические снимки нанокompозита ПП, наполненного 3% нано-СГ.

Видно, что исходный наполнитель распределяется в матрице в виде небольших кластеров, агломератов и крупных агрегатов частиц.

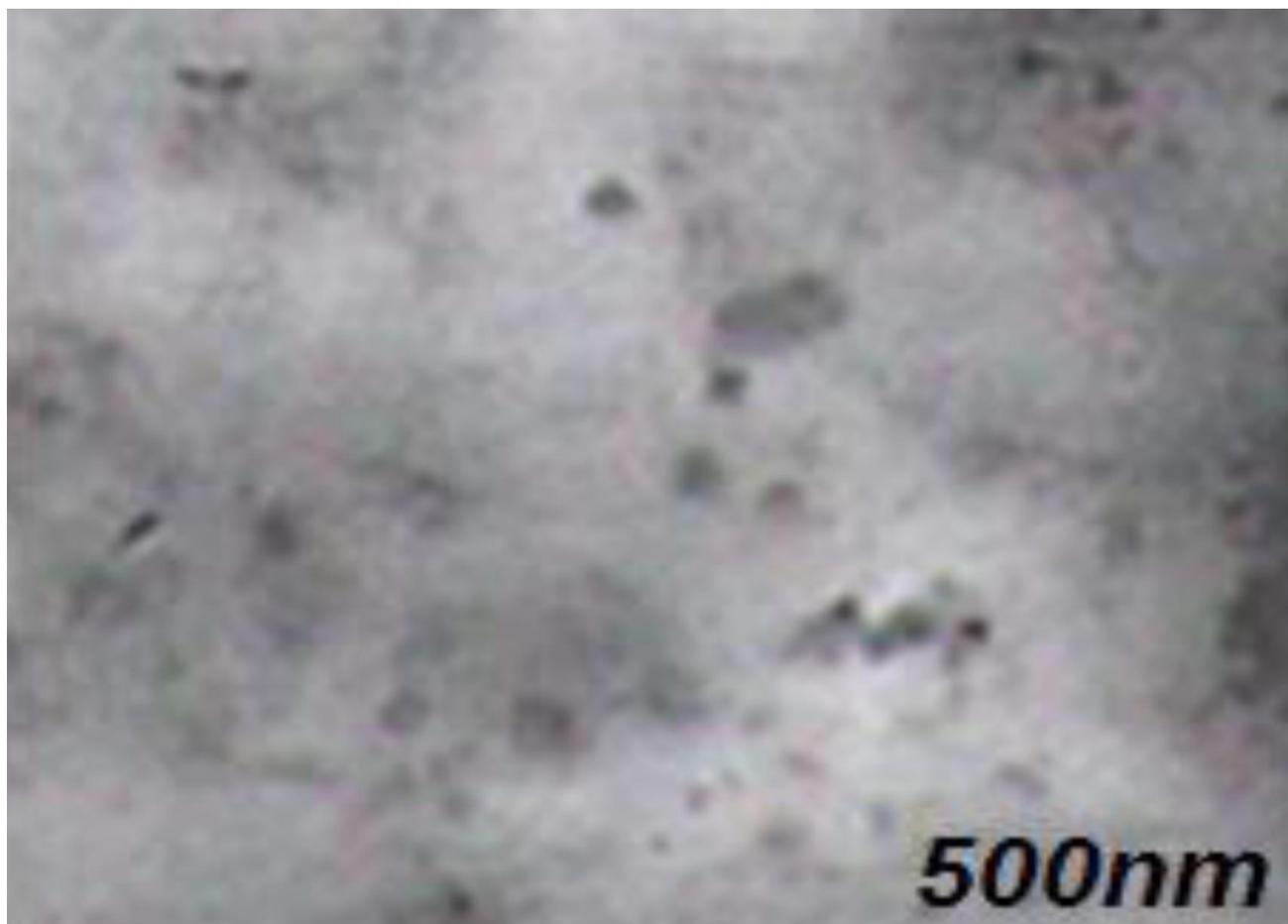


Рисунок 20 - Электронно-микроскопические снимки нанокompозита ПП, наполненного 3% мод-ГАПТМС-нано-СГ.

При использовании в качестве наполнителя мод-ГАПТМС-нано-СГ, распределение их частиц в матрице ПП более равномерно и они находятся в виде индивидуальных частиц и небольших кластеров.

В работе исследованы [132-137] динамические механические свойства нанокompозитов в диапазоне $-10 \sim +25^{\circ}\text{C}$. Предварительными исследованиями показано, что нанодисперсные включения существенно не влияют на ширину

пика высокотемпературного релаксационного перехода. С увеличением температуры увеличивается движение сегментов цепей, что приводит к уменьшению модуля упругости G' и абсолютному увеличению модуля потери G'' . Поэтому, устанавливая максимальную точку на диаграмме потерь, можно определить температуру релаксационного перехода нанокompозита.

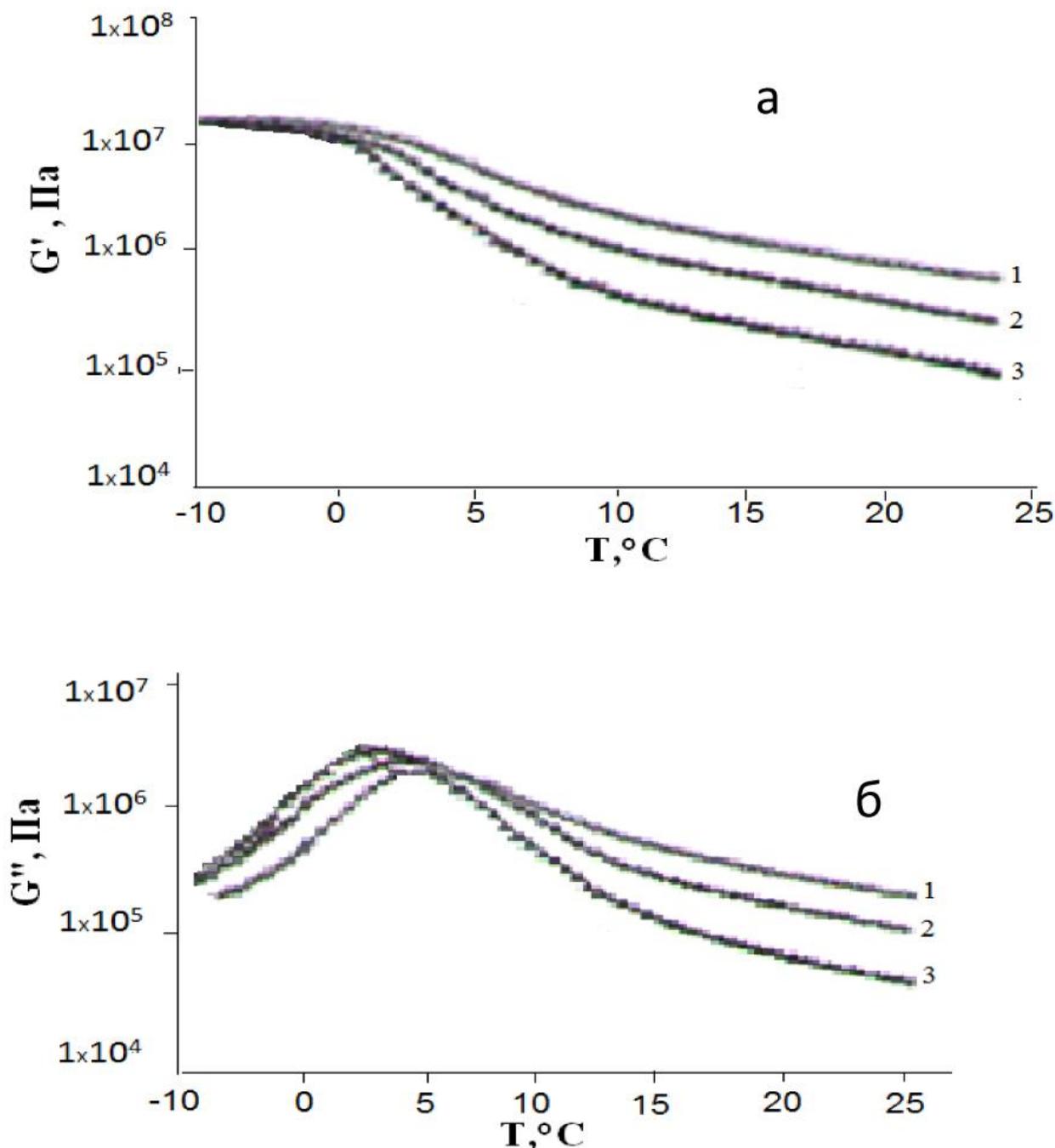


Рисунок 21 - Зависимости модулей упругости (а) и потери (б) нанокompозита ПП с нано-СГ от T при разных СН, %: 5.0 (1), 3.0(2) и 1.0(3).

На рисунке 21 показано, что с увеличением степени наполнения (СН) ПП исходным нано-СГ положение максимума G'' увеличивается от +3 до +7 °С. В этих условиях интервал изменения пика высокотемпературного релаксационного перехода ПП, наполненного мод-ГАПТМС-нано-СГ, сужается (-2 - +2 °С),

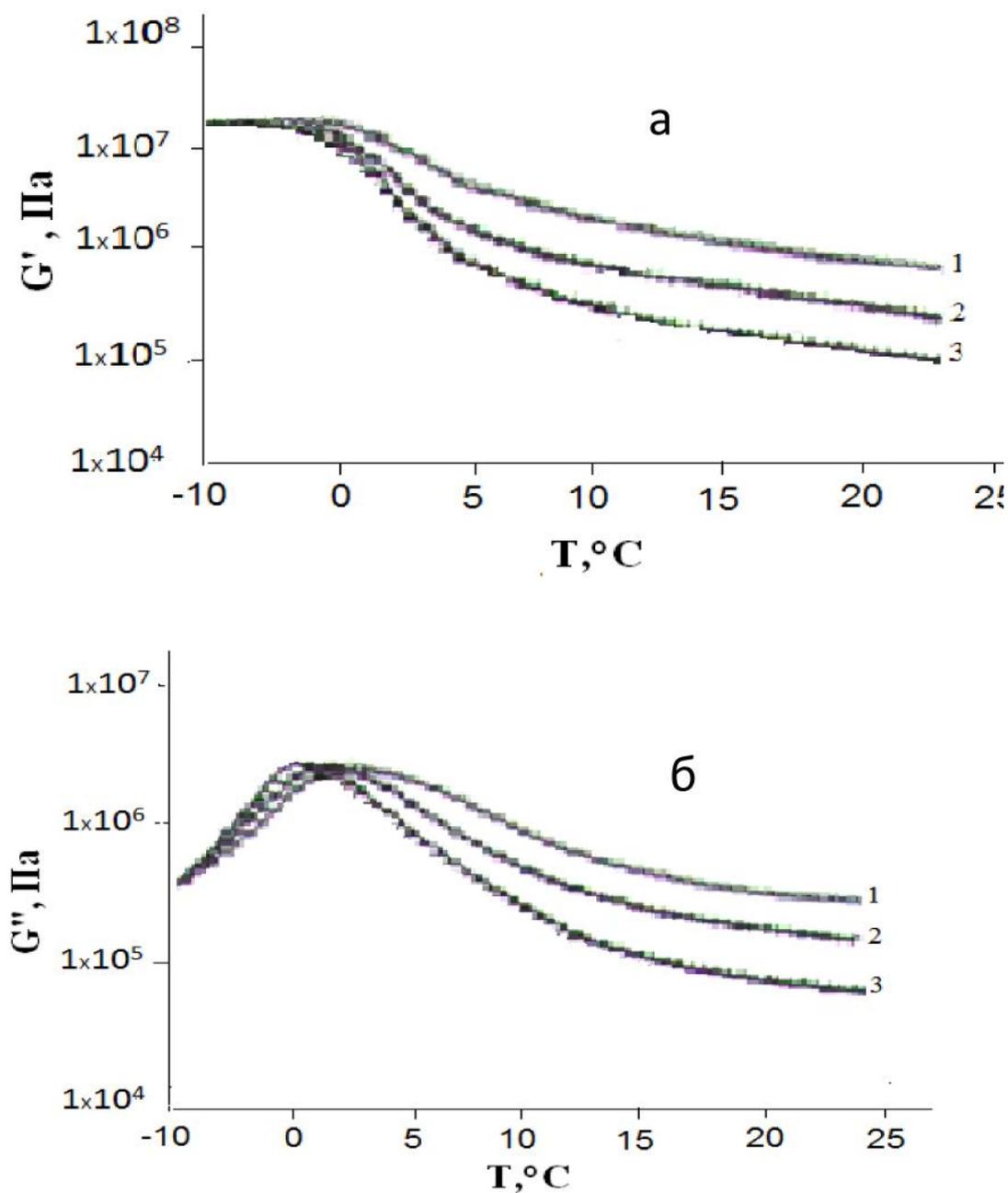


Рисунок 22 - Зависимости модулей упругости (а) и потери (б) нанокompозита ПП с мод-ГАПТМС-нано-СГ от T при разных СН, %: 5.0 (1), 3.0(2), 0 и 1.0(3).

а его максимум приближается к точке нанокомпозита со степенью заполнения 3%, который больше, чем значение максимума для немодифицированного ПП (рис.22).

Сдвиг максимума модуля потери в высокотемпературную область, скорее всего, связан с уменьшением движения сегментов в результате их адсорбции на поверхности наносиликата. Исходя из этого и учитывая, что с увеличением количества нанонаполнителя естественно увеличивается их поверхность и возрастает количество адсорбированных цепей, что приводит к сдвигу величины G'' композита в высокотемпературную область.

Наблюдаемый эффект возрастания значения G'' означает, что в присутствии жёстких нанодисперсных включений (рис.22) модуль упругости полимерной матрицы в области перехода аморфной фазы из стеклообразного в высокоэластичное состояние снижается с температурой слабее, чем у ненаполненного ПП.



Рисунок 23 - Распространение частиц мод-ГАПТМС-нано-СГ в матрице ПП.

Это явление может быть объяснено уменьшением доли свободной аморфной фазы полимера, участвующей в этом переходе, за счёт связывания части цепей с поверхностью нанодисперсных частиц (рис.23). Освобождение связанной

аморфной фазы полимера с пониженной подвижностью цепей, по-видимому, происходит в диапазоне температур, соответствующих высокотемпературному релаксационному переходу.

Анализ результатов реометрических испытаний нанокомпозита ПП показывает, что с увеличением процентного содержания СГ в ПП величины G' (рис.24), G'' (рис.25) и вязкости (η) (рис.26) увеличиваются и особенно сильно на границах перехода. Степень увеличения величины G' намного больше, чем G'' , и это обстоятельство приводит к превращению композита в области малых частот из эластического в твёрдое состояние.

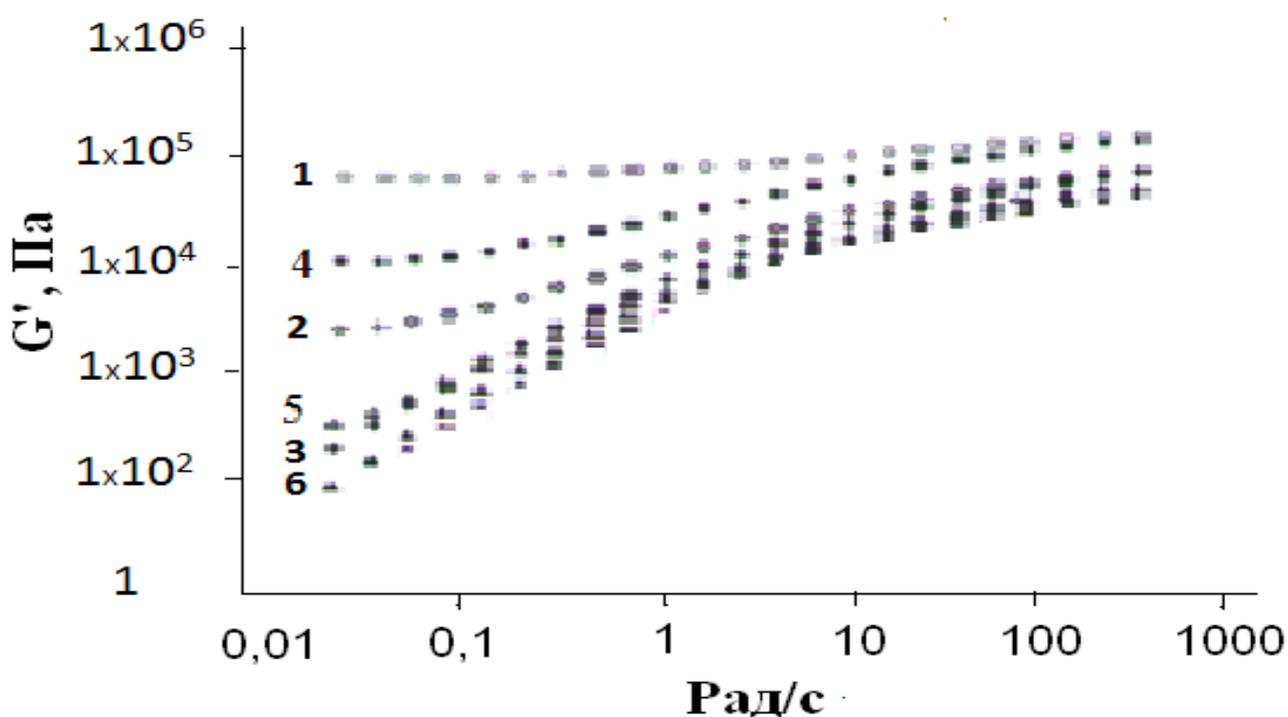
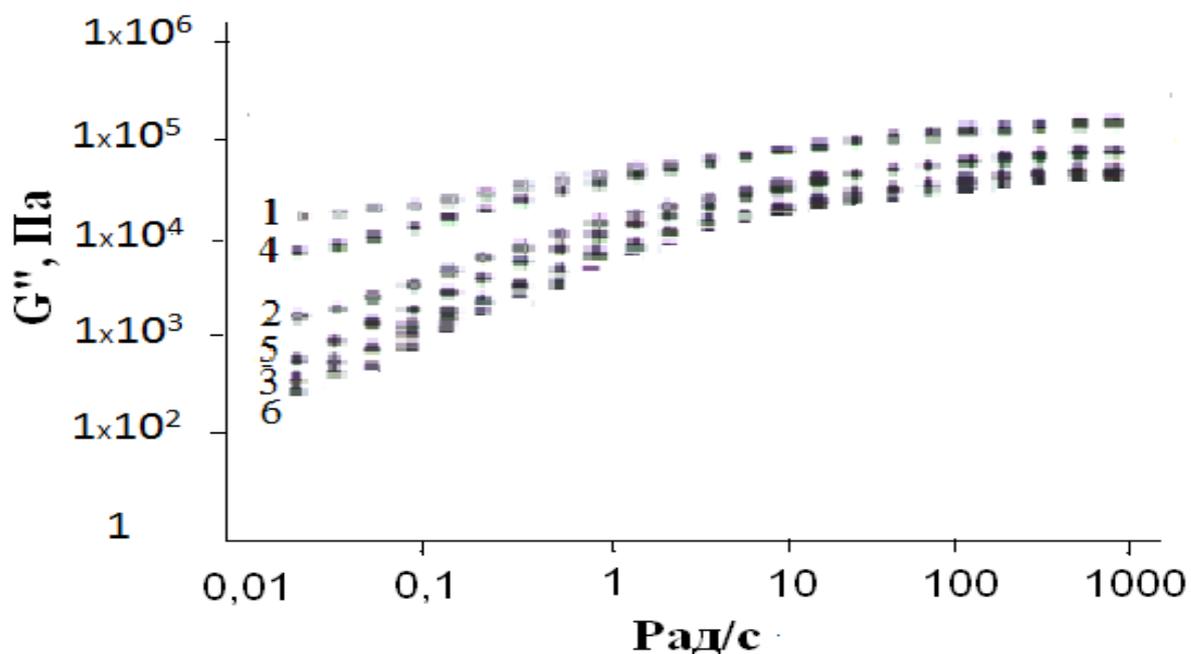


Рисунок 24 - Зависимость величин G' нанокомпозита ПП от частоты для нано-СГ (1,2,3) и мод-ГАПТМС-нано-СГ (4, 5, 6) при различных СН, %: 5.0 (1, 4), 3.0(2, 5) и 1.0(3, 6).

Обретение композитом твердого состояния связано, по-видимому, с влиянием агломератов наполнителя, которые могут к тому же укрупняться, взаимодействуя между собой под действием гидрофильных сил. Модификация поверхности силикагеля гидрофобными агентами способствует лучшему взаимодействию



частиц наполнителя с матрицей полимера, равномерному распределению, препятствует образованию агломератов, что, в конечном счёте, увеличивает упругость композиционного материала и улучшает его сопротивляемость к внешним воздействиям. Необходимое количество нано-СГ для превращения ПП из вязкотекучего в твёрдое состояние составляет 2,5%.

Рисунок 25 - Зависимость величин G' нанокompозита ПП от частоты для исходного (1, 2, 3) и мод-ГАПТМС-нано-СГ (4, 5, 6) при различных СН, %: 5.0 (1, 4), 3.0(2, 5) и 1.0(3, 6).

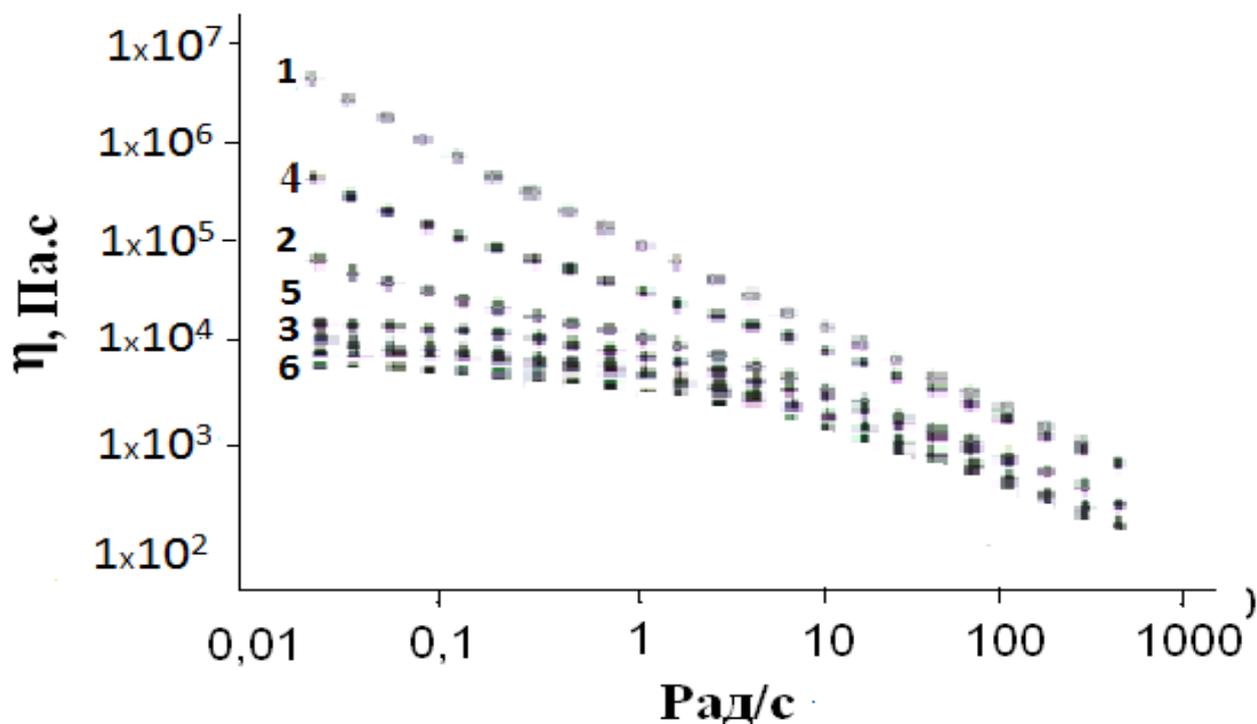


Рисунок 26 - Зависимость вязкости (η) нанокompозита ПП от частоты для нано-СГ (1, 2, 3) и мод-ГАПТМС-нано-СГ (4, 5, 6) при различных СН, %: 5.0 (1, 4), 3.0(2, 5) и 1.0(3, 6).

При прочих равных условиях, с увеличением на такую же величину содержания мод-ГАПТМС-нано-СГ в ПП, полученный композит остается в высокоэластическом состоянии. Увеличение содержания добавки до 5%, как для исходного, так и для модифицированного ПП, приводит к возрастанию величины G' в большей степени, чем G'' , и все частотные свойства полимера полностью становятся такими же, как в твёрдом состоянии. При использовании модифицированной добавки, при частотах от 0,1 до 1 Гц диаграмма G' становится ниже, чем диаграмма G'' , и полимер будет находиться в жидкотекучем состоянии (рис.24,25). Сохранение жидкотекучего состояния композитов является одним из важнейших свойств, способствующих формованию различных изделий, обладающих достаточной устойчивостью к воздействию частотной нагрузки.

Таким образом, результаты электронно-микроскопического, механико-динамического и реологического исследований ПП, наполненного нано-СГ и наносиликагелем, модифицированным ГАПТМС, свидетельствуют, что

модификация поверхности СГ гидрофобными агентами способствует лучшему взаимодействию частиц наполнителя с матрицей полимера, способствует равномерному распределению, препятствует образованию агломератов и, в конечном счете, увеличивает упругость композиционного материала, улучшает его сопротивляемость к внешним воздействиям.

3.3. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена, наполненного монтмориллонитом

Монтмориллонит - один из наиболее распространенных минералов, который широко используется в различных отраслях народного хозяйства из-за его высокой катионообменивающей способности, набухаемости и высокой адсорбционной способности. В природе распространены в основном два вида монтмориллонита – высоконабухающийся, который содержит в качестве обменивающегося компонента ионы натрия, и слабонабухающийся, с высоким содержанием ионов кальция. Способность к обмену катионов в межслойном пространстве определяет самую интересную особенность этого материала, который может быть использован в качестве наполнителя для нанокompозитов, показывающих уникальные механические свойства. Перспективность полимерных нанокompозиционных материалов на основе слоистых силикатов обусловлена возможностью диспергирования частиц слоистого наполнителя на индивидуальные наноразмерные монослои в результате интеркаляции полимера в межплоскостные пространства и существенного повышения жесткости, термических и барьерных свойств, огнестойкости полимеров при введении малого количества наполнителя, то есть без существенного увеличения плотности и ухудшения перерабатываемости материала. В связи с этим цель настоящей части работы состояла в создании композиционных материалов на основе ПП и модифицированного ММЛ в виде Cloisite 15A, разработки способов их совместимости [138-142]. Дифракция рентгеновских лучей нанокompозита ПП, наполненного Cloisite 15A, представлена на рисунке 27.

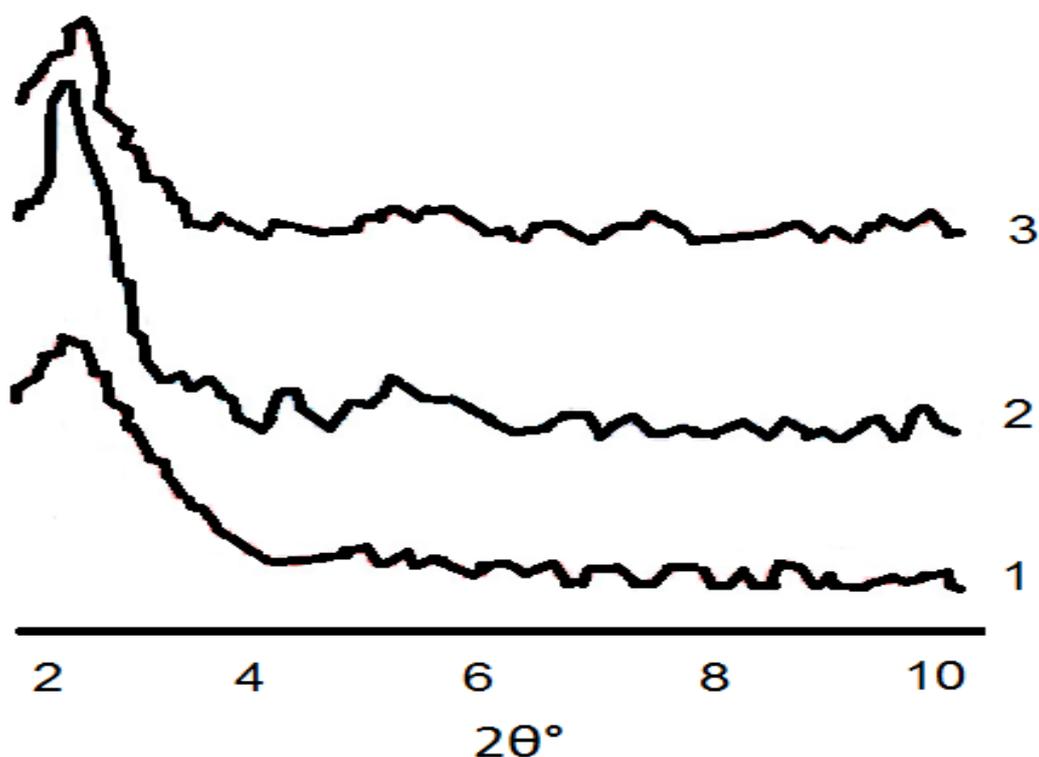


Рисунок 27 - Дифракция рентгеновских лучей наполненного нанокompозита ПП с содержанием Cloisite 15A: 1- 1%, 2-3%, 3-5%.

Как видно из рисунка, при увеличении содержания Cloisite 15A от 1 до 3% расстояния между слоями минерала увеличиваются. Рефлекс дифрактограммы композиции ПП с Cloisite 15A проявляется при $2\theta=2,81^\circ$ и расстоянии между слоями $d_{001}=31,39$ нм. С изменением содержания Cloisite 15A в области от 1 до 3% рефлекс дифрактограммы нанокompозита изменяется в направлении более низкого угла $2\theta=2,37^\circ$, с расстоянием между слоями $d_{001}=37,31$ нм. Как показывает рисунок 27, расстояния между слоями мод-ММЛ в нанокompозиции увеличиваются и морфологическая структура нанокompозита имеет вид интеркаляции (внедрение фазы полимера в фазу наночастиц). При этом рефлекс, сохранившийся соответствующей кристаллической области Cloisite 15A, уменьшился всего на 2θ . При увеличении содержания Cloisite 15A до 5%, расстояние между слоями уменьшается, что, по-видимому, связано с возрастанием концентрации агломератов ($d_{001}=35,33$ нм, $2\theta =2,45^\circ$).

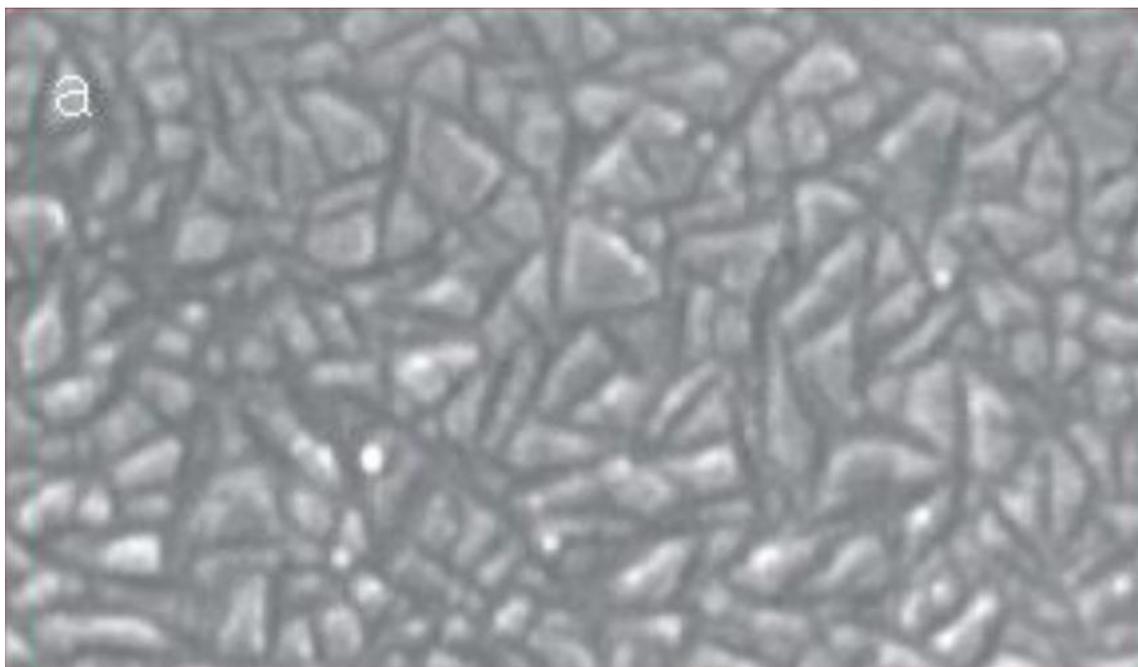


Рисунок 28 - Электронно-микроскопические снимки поверхности нанокompозита ПП, наполненного 3 % Cloisite 15A. 1cm=1μm.

Это означает, что пространство между слоями мод-ММЛ увеличивается в результате проникновения полимерных цепей, но полного разделения соответствующих слоев не происходит. Подтверждением заключения, сделанного из данных рентгеноструктурного анализа, может служить прямое электронно-микроскопическое исследование (рис. 28 и 29) поверхности нанокompозита ПП с Cloisite 15A с содержанием последнего в 3 и 5% массы. Как видно, увеличение содержания Cloisite 15A до 5% приводит к накоплению агрегации наночастиц, что является причиной резкого снижения эффективности действия мод-ММЛ. Так, на рис. 30-32 продемонстрировано влияние содержания Cloisite 15A на предел прочности и модуль упругости композита при изгибе, а также разрывное напряжение образцов. Видно, что лучшие результаты по показателям всех трех параметров наблюдаются в интервале до 3% масс содержания Cloisite 15A, а при увеличении содержания наполнителя соответствующие параметры снова уменьшаются, что находится в полном соответствии с высказанным предположением о взаимосвязанности структуры композиционного материала с

его механическими свойствами. Одним из альтернативных путей улучшения совместимости ПП с наполнителем является увеличение его полярности, что, как правило, достигается путем сополимеризации ПП с полярными мономерами, такими как малеиновый ангидрид [143,144] или непосредственно добавляют в расплав нанокompозитов при формировании соответствующих изделий. Последние компоненты охватывает широкий круг химических соединений и в литературе получили название нуклеаторов [145]. Структура и химическая природа нуклеирующих агентов может быть довольно разнообразной, как органического, так и неорганического характера. В литературе описаны и нашли промышленные применения нуклеаторы органического типа, такие как, бензоат натрия и дибензилиденсорбитола [145] позволяющих улучшить физико-механические свойства полиолефинов. Действительно добавление МА в расплав ПП с добавками мод-СГ или ММЛ приводит к существенному изменению комплекса физико-механических свойств соответствующих наноматериалов (рис. 33). Как видно из рисунка при прочих равных условиях значение модуля упругости нанокompозита больше для образца с МА.

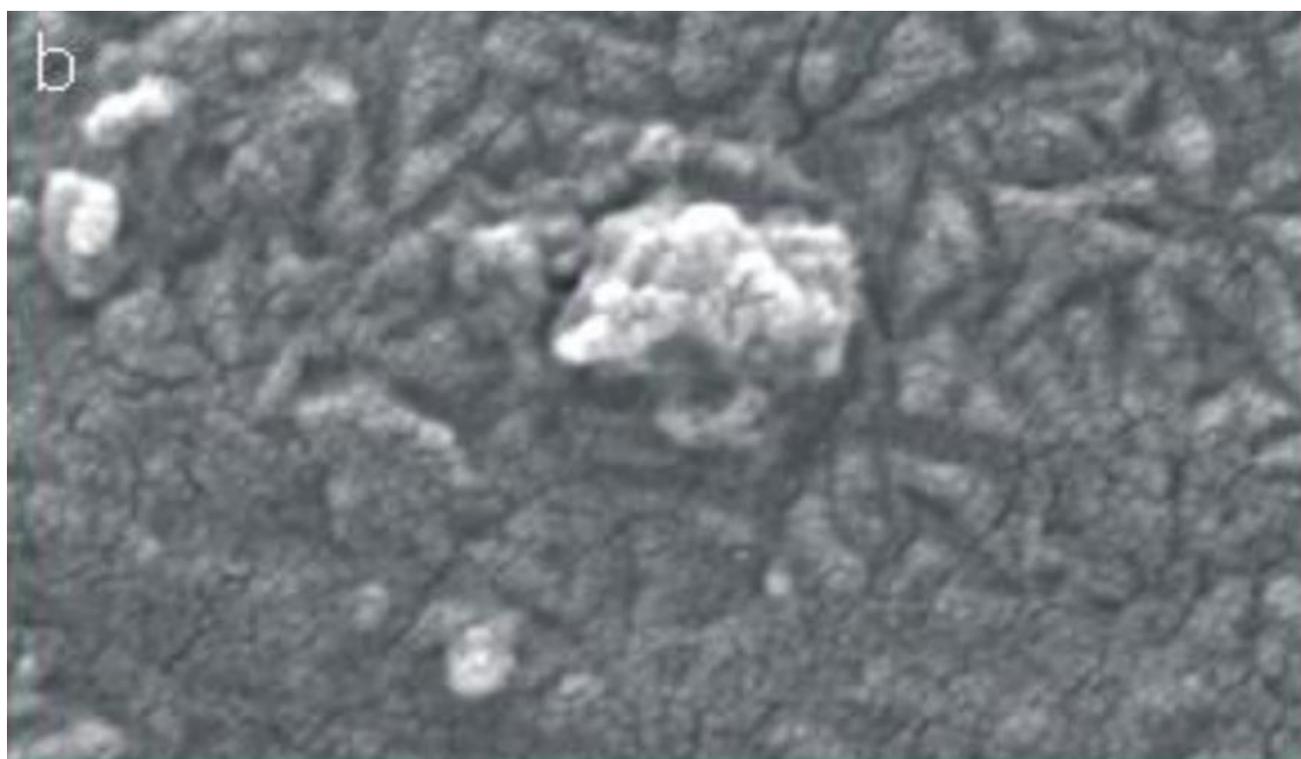


Рисунок 29 - Электронно-микроскопические снимки поверхности нанокompозита ПП, наполненного 5 % Cloisite 15A. 1cm=1μm.

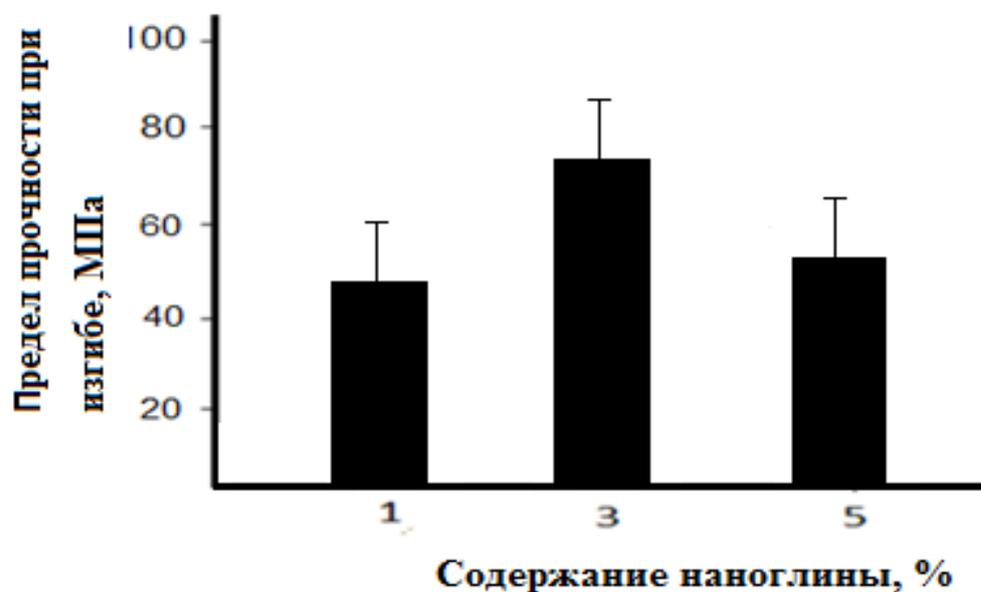


Рисунок 30 - Влияние содержания Cloisite 15A в композите ПП на прочность при изгибе.

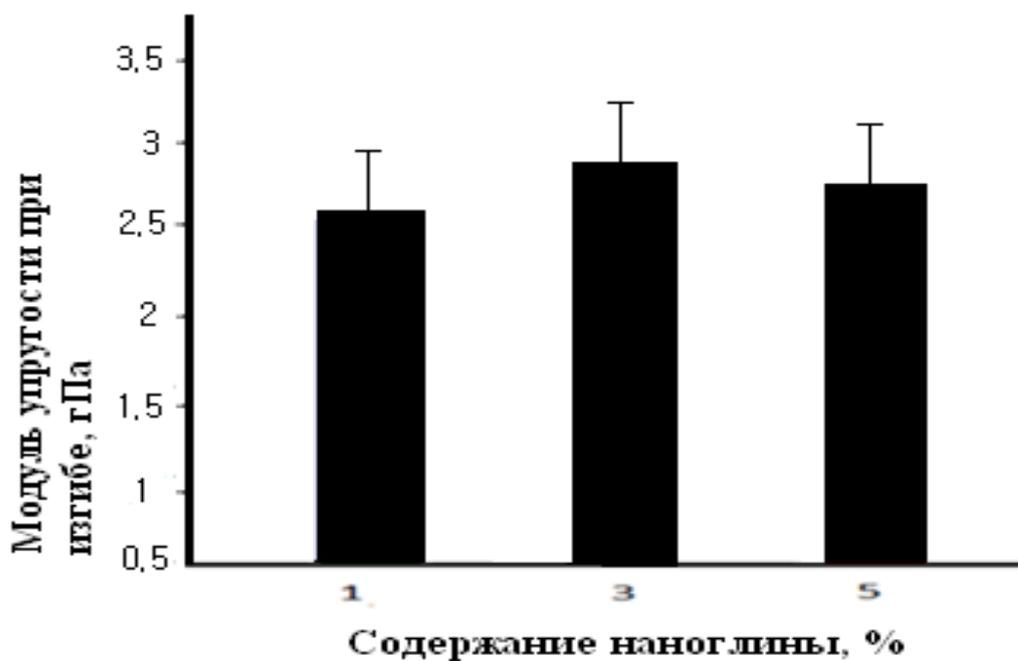


Рисунок 31 - Влияние содержания Cloisite 15A в композите ПП на модуль упругости при изгибе.

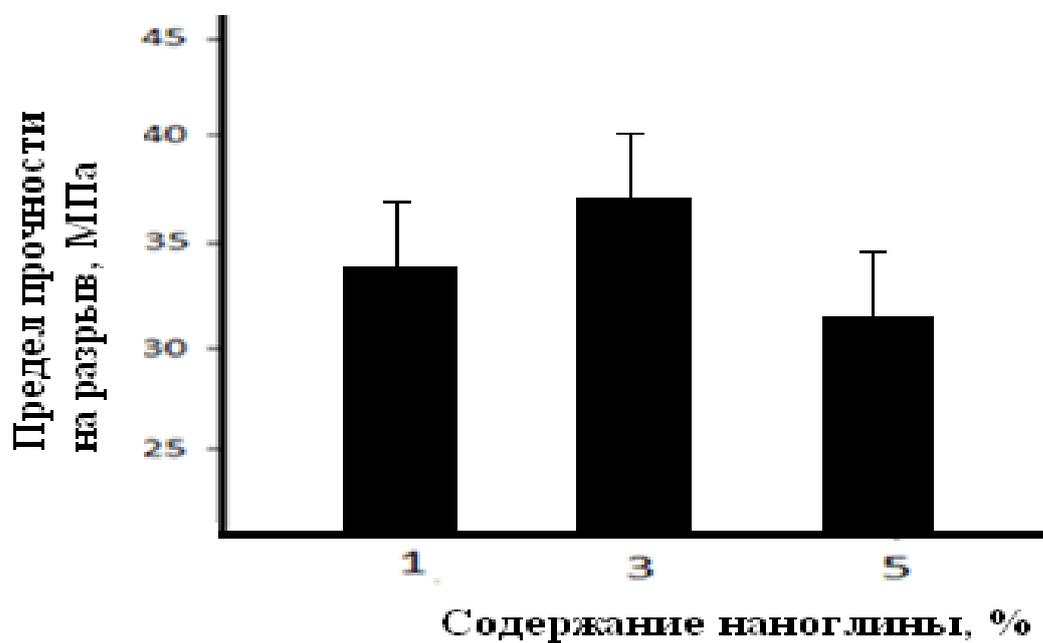


Рисунок 32 - Влияние содержания Cloisite 15A в композите ПП на разрывное напряжение.

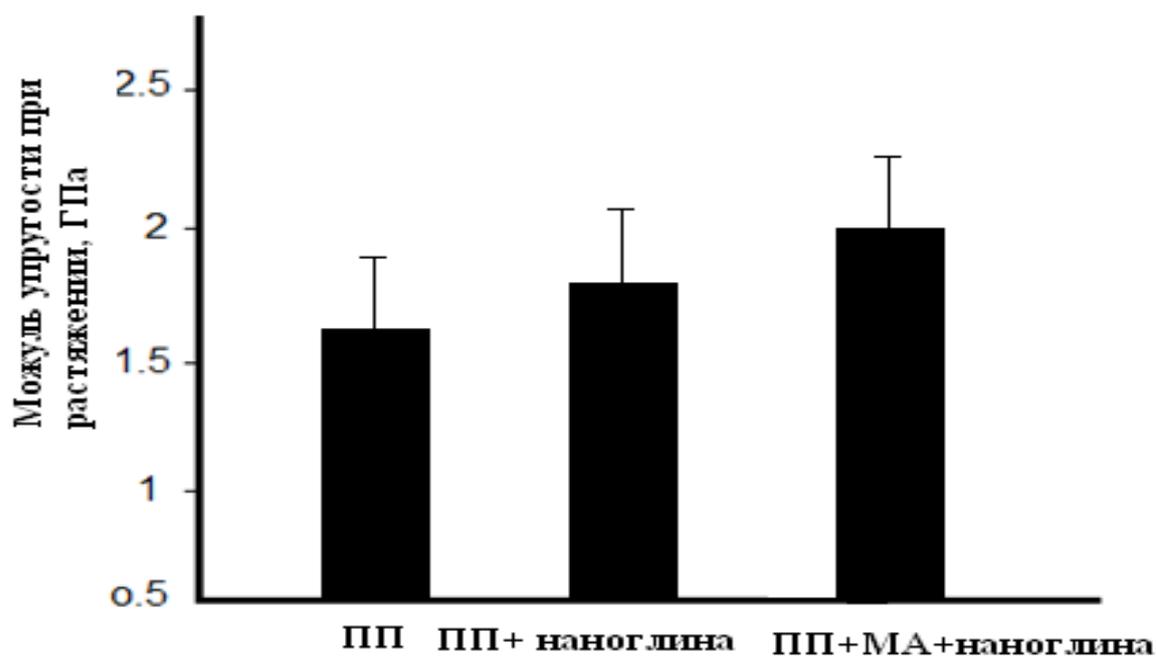


Рисунок 33 - Влияние природы полимера и наполнителя на модуль упругости при содержании Cloisite A 3%.

Это свидетельствует о том, что в связи с улучшением совместимости мод-ПП с мод-ММЛ последний более равномерно распределяется в композиционном материале, вследствие чего улучшается однородность структуры композита, что отражается непосредственно на параметрах механических свойств. Кроме того в материале формируется структура, в которой отдельные вытянутые полимерные цепи полипропилена, по-видимому, интеркалированы в межслоевые пространства глины, образуя тем самым хорошо упорядоченную систему чередующегося полимерных и силикатных слоев. Однако при этом алюмосиликатные слои, скорее всего, не диспергированы в полимерной матрице и при этом не возникает эксфолиированная структура нанокompозита. В зависимости от природы модифицирующего агента и структуры слоистого минерала может возникать различные виды интеркалированных структур добавки. Так, например, для модифицированного силикагеля относительно короткие углеводородные хвосты гамма-аминопропилтриметоксисилана образуя небольшой адсорбционный слой с параллельной ориентацией цепей относительно плоскости силикатных пластин, незначительно увеличивают межслоевых расстояний. В случае Cloisite 15A из-за наличия длинного хвоста аммониевой соли диметилди(гидрогенизированных жиров(65%С18, 30%С16, 5%С14)) возможно возникновения третьего адсорбционного слоя с значительным увеличением межслоевого расстояния и интеркалирования полимерных цепей. Этим и объясняется наблюдаемые различия в физико-механическом поведении наноматериалов на основе мод-СГ и мод-ММЛ (рис. 33 и 34). И наконец возвращая к рисункам 30-32 следует отметить, что падении механических параметров нанокompозитов в области более 3% добавки скорее всего связаны с уменьшением гибкости цепи в результате их адсорбции на поверхности наночастиц в результате возрастания их концентрации.

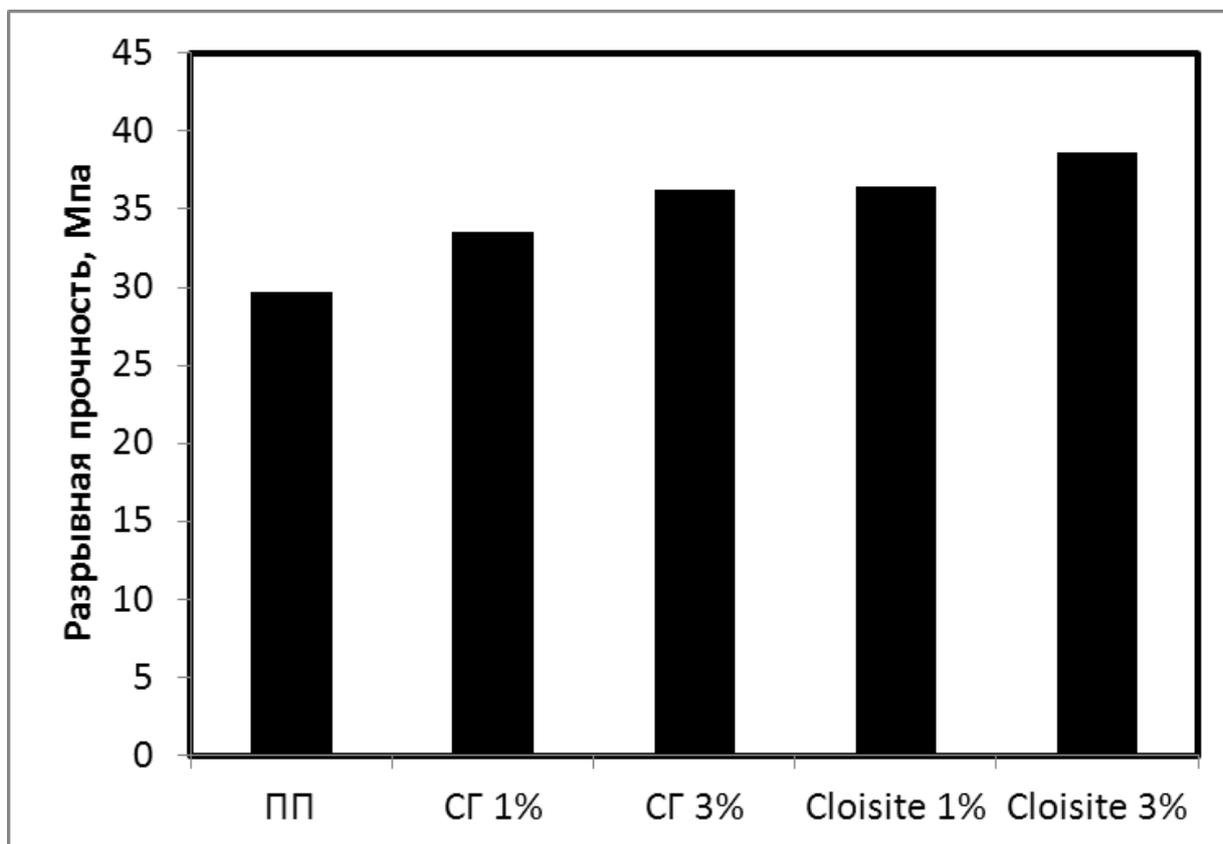


Рисунок 34 - Влияние природы и содержания наполнителей на разрывную прочность нанокompозитов.

Физико-химические характеристики полученных наноматериалов на основе ПП при различном содержании добавок наносиликагеля и Cloisite 15A в присутствии 4% малеинового ангидрида представлены в таблицах 4-7.

Таблица 4 – Предел прочности ПП и нанокompозитов на его основе при различном содержании нано-СГ и Cloisite 15A в присутствии 4% малеинового ангидрида

Содержание добавки, %	Предел прочности, МПа		Эффективность, %	
	Наносиликагель	Cloisite 15A	Нано-силикагель	Cloisite 15A
ПП	29,65 ± 0,22	29,65 ± 0,22	-	-
1	33,54 ± 0,33	34,42 ± 0,42	13,11	16,08
3	36,23 ± 0,34	38,68 ± 0,35	22,19	30,45
5	35,06 ± 0,22	37,49 ± 0,27	18,24	26,44

Таблица 5 – Прочность на изгиб ПП и нанокompозитов на его основе при различном содержании нано-СГ и Cloisite 15A в присутствии 4%

малеинового ангидрида

Содержание добавки, %	Прочность на изгиб, Мпа		Эффективность, %	
	Наносиликагель	Cloisite 15A	Нано-силикагель	Cloisite 15A
ПП	37,12 ± 0,32	37,12 ± 0,32	-	-
1	42,97 ± 0,23	45,23 ± 0,29	15,75	21,84
3	51,66 ± 0,30	54,27 ± 0,25	39,17	45,12
5	48,65 ± 0,27	49,86 ± 0,31	31,08	34,32

Таблица 6 – Модуль изгиба ПП и нанокопозитов на его основе при различном содержании нано-СГ и Cloisite 15A в присутствии 4% малеинового ангидрида

Содержание добавки, %	Модуль изгиба, Гпа		Эффективность, %	
	Наносиликагель	Cloisite 15A	Нано-силикагель	Cloisite 15A
ПП	1,45 ± 0,02	1,45 ± 0,02	-	-
1	1,87 ± 0,03	1,96 ± 0,04	28,96	35,17
3	2,23 ± 0,02	2,29 ± 0,03	53,79	57,93
5	2,15 ± 0,03	2,19 ± 0,01	48,27	51,03

Таблица 7 – Ударная вязкость по Шарпи ПП и нанокопозитов на его основе при различном содержании нано-СГ и Cloisite 15A в присутствии 4% малеинового ангидрида

Содержание добавки, %	Ударная вязкость по Шарпи, (-30°C), Дж.м ⁻²		Эффективность, %	
	Наносиликагель	Cloisite 15A	Нано-силикагель	Cloisite 15A
ПП	11,57 ± 0,22	11,57 ± 0,22	-	-
1	13,01 ± 0,21	14,65 ± 0,26	12,44	26,62
3	17,87 ± 0,27	18,12 ± 0,19	54,45	56,61
5	16,77 ± 0,23	17,73 ± 0,24	44,94	53,24

Анализ представленных сравнительных данных (табл. 4-7) по изучению физико-химических свойств нанокомпозитов на основе ПП наполненных различными количествами наносиликагеля и Cloisite 15A, при использовании малеинового ангидрида в качестве нуклеатора приводит к росту соответствующих механических показателей более 1,5 раза, при незначительной добавке.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наполнитель Cloisite 15A до определенного содержания в составе композиционного материала на основе ПП приводит к улучшению комплекса его механических свойств.

3.4. Некоторые технологические аспекты получения нанокомпозитов полипропилена на основе модифицированных силикагеля и монтмориллонита

На основании полученных данных, разработана принципиальная технологическая схема (рис.35) производства разработанных нанокомпозитов. Ниже приводится краткое описание основные стадии получения наноматериала ПП согласно представленной схеме.

Получение наносиликагеля. 1 кг SiO_2 измельчить с помощью механической мельницы до размера частиц 100-200 меш. При этом получается 700 гр силикагеля с вышеуказанным размером частиц. Полученный силикагель сначала разложить с помощью 6н HCl в реакторе при постоянном перемешивании. После разложения силикагеля соляной кислотой пульпу отфильтровать и промыть водой до нейтральной среды. При этом получается силикагель, очищенный от железа, которое может появляться в составе силикагеля за счет измельчения в мельнице. После сушки силикагеля, его следует измельчить повторно до получения пудры силикагеля и обрабатывать с раствором 2н едкого натрия в течении двух дней. Этот процесс необходимо проводить в аппарате проточного типа с непрерывным перемешиванием. После окончания процесса выщелачивания пульпу промыть

дистиллированной водой и нейтрализовать малой порцией 2н H₂SO₄ при перемешивании. Этот процесс можно описать следующими уравнениями:



Полученный при этом осадок силикагеля фильтруют и несколько раз промывают горячей дистиллированной водой. Очищенный при этом силикагель отделить из раствора фильтрованием и высушить при температуре 60°C в течении 4-х дней. После сушки силикагель необходимо измельчить на механической мельнице до необходимого размера.

Модификация силикагеля. Определенную массу полученного наносикагеля и пропилметоксисилана растворяют в 200 мл толуола. Толуол не должен содержать влагу и другие вредные примеси. Для очистки толуола сначала его упаривают и конденсируют в сборнике. Конденсированный толуол необходимо высушить в эксикаторе содержащий хлорид кальция (CaCl₂). Полученную смесь силикагеля, модификатора и толуола перемешать в реакторе с мешалкой при температуре 40-50°C в течении 30 мин. Полученный раствор отделить центрифугированием в течении 30 мин. Гелеобразную фазу промыть 2-3 раза с добавлением сухого толуола высушить при температуре 160°C в течении 10 часов в вакууме во избежание окисления силикагеля, разрушения связей и заполнения пор модификатора газами воздуха и парами воды.

Получение нанокомпозита. Взять 500 г гранулу ПП, измельчить с применением специального оборудования. Нагреть измельченный полипропилен при температуре 180-200°C во вращающей установке 60-80 об/мин до получения расплавленной массы и добавить определенное количество модифицированных наносиликагеля или ММЛ. Этот процесс проводят с добавлением малеинового ангидрида или без него. Полученную массу нанокомпозита высушить и гранулировать.

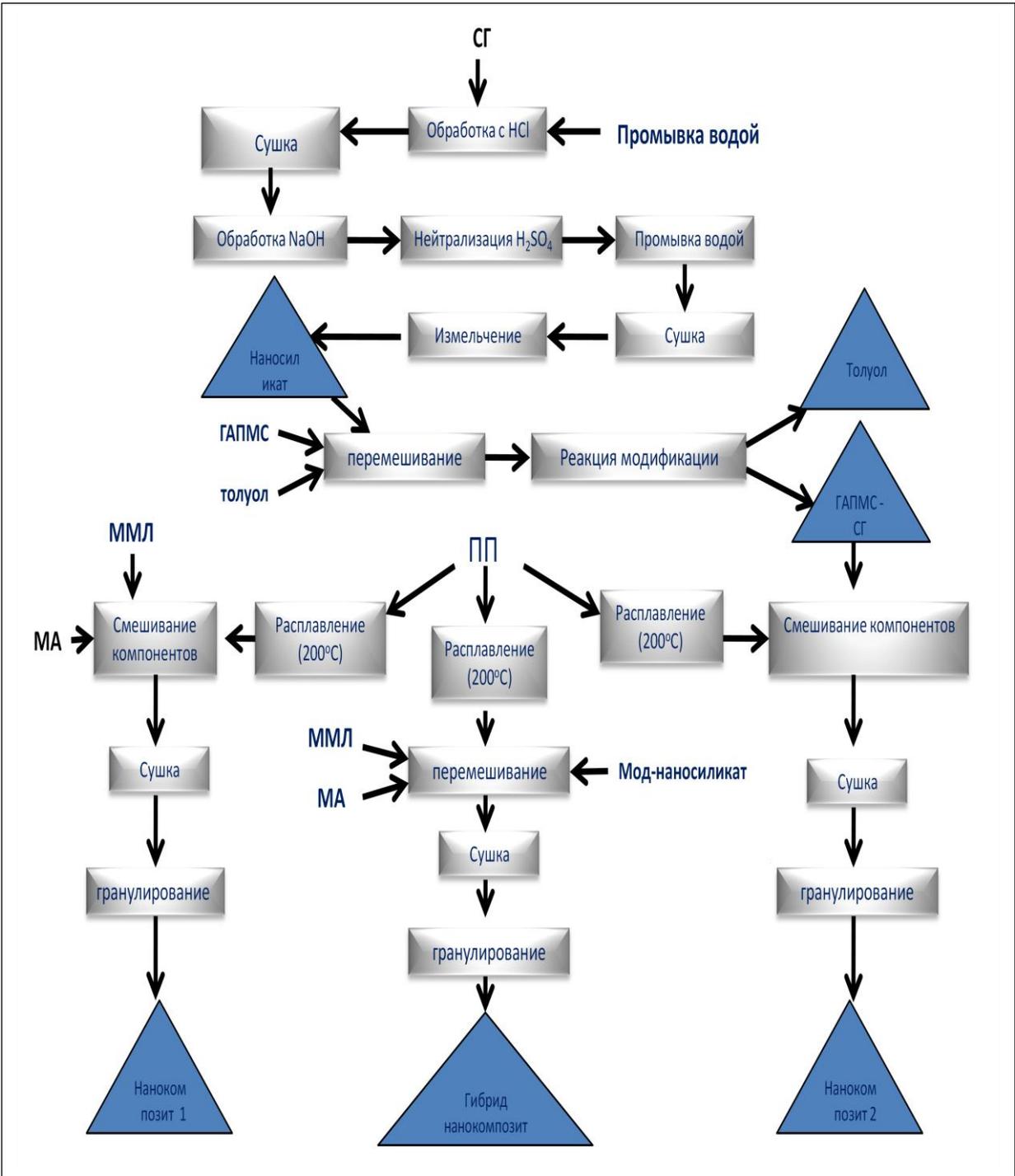


Таблица 8 – Перечень перспективных для практического использования гибридных нанокомпозитов на основе ПП и их механические свойства

Образцы	Предел прочности (Мпа)	Модуль изгиба (Гпа)	Прочность на изгиб (Мпа)
Полипропилен	29,65±0,22	1,45 ± 0,02	37,12±0,32
Гибридный нанокомпозит (3% Cloisite 15A, 0% нано-СГ) без МА	36,34±0,03	2,26±0,086	51,36±0,17
Гибридный нанокомпозит (3% Cloisite 15A, 0% нано-СГ) с 4% МА	38,68±0,02	2,29± 0,096	54,27±0,25
Гибридный нанокомпозит (0% Cloisite 15A, 3% нано-СГ) без МА	35,01±0,02	1,99± 0,088	47,49±0,15
Гибридный нанокомпозит (0% Cloisite 15A, 3% нано-СГ) с 4% МА	36,23±0,02	2,23 ±0,079	51,66±0,30
Гибридный нанокомпозит (1% Cloisite 15A, 2% нано-СГ) без МА	36,41±0,02	2,21± 0,069	49,89±0,19
Гибридный нанокомпозит (1% Cloisite 15A, 2% нано-СГ) с 4% МА	37,23±0,03	2,25± 0,081	52,61±0,21
Гибридный нанокомпозит (2% Cloisite 15A, 1% нано-СГ) без МА	37,37±0,01	2,24± 0,054	50,99±0,22
Гибридный нанокомпозит (2% Cloisite 15A, 1% нано-СГ) с 4% МА	37,98±0,01	2,28± 0,083	53,71±0,31
Гибридный нанокомпозит (1,5% Cloisite 15A, 1,5% нано-СГ) без МА	37,32±0,02	2,22± 0,077	50,12±0,13
Гибридный нанокомпозит (1,5% Cloisite 15A, 1,5% нано-СГ) с 4% МА	37,55±0,02	2,24± 0,076	53,0± 0,22

По приведенной схеме получены ряд гибридных наноматериалов на основе ПП и модифицированных добавок, физико-механические свойства которых представлены в таблице 8. Данные таблицы 8 свидетельствует о возможности получения наноматериалов полипропилена не только с добавками модифицированных силикагеля и ММЛ, но и гибридных материалов на их основе, показывающие достаточно хорошие механические показатели. Учитывая многотонажность производства ПП и доступность слоистых материалов при

низкой их себестоимости, представляет перспективным разработанный способ получения наноматериалов в свете новой современной технологии.

Таким образом, по полученным экспериментальным данным можно прийти к заключению, что использование модифицированных силикагеля и монтмориллонита (Cloisite 15A) в качестве наполнителя в составе композиционного материала на основе ПП в целом приводит к улучшению комплекса механических свойств конечного изделия. В то же время, улучшение показателей механических свойств наполнителя ограничивается достаточно низким содержанием наполнителя, что связано с проявлением структурной неоднородности композиционного материала, связанного с агломерацией наполнителя и снижения гибкости полимерных цепей в результате адсорбции на поверхности частиц наполнителя. Использование гидрофильных агентов, наряду с модификации наполнителей дает дополнительный резерв на улучшение механических свойств конечных изделий.

Технология получения нанокompозита приведённой на рисунке 35 апробированы при выпуске деталей машин на заводе «Масуди» по производству автозапчастей города Алиобод Гулистанской области Исламской республики Иран. Соответствующий акт испытания приводится в приложения.

ВЫВОДЫ

1. Изучено формирование адсорбционного слоя на поверхности наночастиц силикагеля производными кремниевой кислоты и монтмориллонита октадециламмонийбромидом, которые, наряду с промышленно-модифицированными глинами ММЛ Cloisite 15A проявляют высокую совместимость с полипропиленом, приводящую к созданию нанокпозиционных материалов с комплексом улучшенных физико-механических и пластических свойств.

2. Использованием реакции переэтерификации гидроксильных групп силикагеля и сложноэфирных групп производных кремниевой кислоты проведены модификации поверхности наночастиц силикагеля гамма-аминопропилтриметоксисиланом, пропилтриметоксисиланом и винилтри(2-метоксиэтокси)силаном, а также реакцией ионного обмена модификации наночастиц монтмориллонита октадециламмонийбромидом.

3. Методами рентгеноструктурного, дифференциально-термического анализов, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии показано, что при модификации наночастиц силикагеля и монтмориллонита происходит значительная гидрофобизация их поверхности, что способствует возрастанию степени интеркалирования полимерных цепей в наночастицы слоистых силикатов и равномерному распределению наполнителя в матрице полимера.

4. Результаты электронно-микроскопического, механико-динамического и реологического исследования композитов, наполненных модифицированными наносиликагелем, монтмориллонитом и Cloisite 15A, свидетельствуют, что формирование гидрофобных оболочек на поверхности наночастиц приводит к улучшению взаимодействия наполнителя с матрицей полимера. Эти данные также свидетельствуют о равномерном распределении силикатов в композите, отсутствии агломератов, что приводит к увеличению прочности при одновременном возрастании упругости композиционных материалов.

5. Исследованы физико-механические свойства композиционных материалов на основе полипропилена и сополимера ПП с 4% малеиновым ангидридом, наполненных различными количествами Cloisite 15A. Обнаружены экстремальные изменения механических параметров композиционных материалов при содержании наполнителя до 5%, что по данным рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов связано со структурной однородностью материала в области максимума и плохой совместимостью полимера и Cloisite 15A в запредельной области максимума. Использование модифицированного полипропилена с малеиновым ангидридом приводит к улучшению совместимости полимера и наполнителя, что одновременно улучшает физико-механические свойства.

6. Полученные комплексы физико-механических закономерностей могут являться основой при характеристике композиционных материалов, полученных на основе ПП. Композиционные материалы на основе ПП, наполненные наносиликагелем и Cloisite 15A, использованы при выпуске деталей машин на заводе «Масуди» по производству автозапчастей города Алиобод Гулистанской области Исламской республики Иран.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПО - полиолефин

ПП - полипропилен

ПЭ-полиэтилен

ПП – g -МА малеинированный полипропилен

МА - малеиновый ангидрид

ММТ– монтмориллонит

ГАПТМС - гама-аминопропилтриметоксисилан

в/э - высокоэластичность

ПТР-показатель текучести расплава

I_p – показатель текучести расплава

σ_t – предел текучести при растяжении

σ_p – разрушающее напряжение при разрыве

$\epsilon_{тек}$ - относительное удлинение при пределе текучести

$\epsilon_{разр}$ – относительное удлинение при разрыве

$T_{пл}$ – максимальная температура плавления

T_n – температура начала плавления

ΔT – разность между максимальной температурой плавления и температурой начала плавления

X – степень кристалличности

D – оптическая плотность

КМ-композиционный материал

ПКМ – полимерный композиционный материал

НК - нанокompозит

ИН - интеркалированный нанокompозит

ЭН - эксфолиированный нанокompозит

РСА – рентгено-структурный анализ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нильсен, Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Пер. с англ. //- М.: Химия,1978. -312 с.
2. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров /Ю.С. Липатов. - М.: Химия,1977. -304 с.
3. Gonsalves, K.E. Inorganic nanostructured materials / K.E Gonsalves, X.Chen //Nanostructured materials. -1996. - V. 5. -p. 3256.
4. Morphology, Barrier, and Mechanical Properties of Biaxially Deformed Poly(ethylene terephthalate)-MicaNanocomposites/ K. Soon, [etc.] // Polym. Eng. Sci. -2012. -V. 52, -pp.532–548.
5. Leszczynska, A. Polymer/Montmorillonite Nanocomposites with Improved Thermal Properties: Part I. Factors Influencing Thermal Stabilityand Mechanisms of Thermal Stability Improvement/ A.Leszczynska, J.Njuguna, K.Pielichowski, and R. BanerjeeJ // Thermochim. Acta.- 2007.-V.453. -pp. 75–96.
6. Leszczynska, A. Polymer/Montmorillonite Nanocomposites with Improved Thermal Properties: Part II. Thermal Stability of MontmorilloniteNanocomposites based on Different Polymeric Matrixes/ A. Leszczynska, J. Njuguna, K.Pielichowski, and J.R.Banerjee //Thermochim. Acta. -2007.-V.454. -pp. 1–22.
7. Pesetskii, S.S. Tribological Behavior of Nanocomposites Produced by the Dispersion of Nanofillers in Polymer Melts/ S.S. Pesetskii, S.P. Bogdanovich, and N.K. Myshkin // J. Fric. Wear. -2007.-V.28. -pp. 457–475.
8. Bhat, G. Nanoclay Reinforced Fibers and Nonwovens/ G. Bhat, R.R. Hegde, M.G. Kamath, and B. Deshpande //J. Eng. Fiber Fabric. -2008. -V.3. -pp.22-34.
9. Njuguna, J. Nanofiller-ReinforcedPolymer Nanocomposites/J. Njuguna, K. Pielichowski, and S. Desai // Polym. Adv. Technol. -2008.-V.19. -pp.947-959.

10. Материаловедение: Учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов, [и др.]; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова и Г.Г. Мухина. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 648 с. Ил.135.
11. Werae, T. Preparation of structurally well defined polymernanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerization/ T. Werae, T.E. Patten //J. Am. Chem. Soc. -1999. -No121. - pp. 7409-7410.
12. Herron, N. Nanoparticles. Uses and relationships to molecular Clusters/ N. Herron, D.L. Thorn // Adv. Mater. - 1998. -No10. -pp. 1173-1184.
13. Ebbesen, T.W. Potential applications of nanotubes, in Carbon Nanotubes /T.W. Ebbesen // CRC Press. BocaRaton. FL. -1997. -pp. 277-292.
14. Theng, B.K. The Chemistry of Clay-Organic Reactions / B.K. Theng. -New York: Wiley, 1974. -P. 340.
15. Preparation and Properties of PVC Ternary Nanocomposites Containing Elastomeric Nanoscale Particles and Exfoliated Sodium-Montmorillonite/ Q. Wang, [etc.]//Macromol. Mater.Eng.- 2006. -V.291, -pp. 655-660.
16. Mousa, A. Oil Resistance of Dynamically Vulcanized Poly(vinyl chloride)/Nitrile Butadiene Rubber Thermoplastic Elastomers/ A. Mousa, U.S. Ishiaku, and Z.A. Mohd Ishak // Polym. Bull. -2005. -No 53. -pp.203-212.
17. Маламатов, А.Х. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов/ А.Х. Маламатов, Г.В. Козлов, М.А. Микитаев -М.: РХТУ, 2006. -239 с.
18. Ogawa, M. Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates/ M. Ogawa, K. Kuroda // Bull. Chem. Soc. Jpn.- 1997. –No 70. -pp. 2593-2618.
19. Mai, Y.W. Polymer Nanocomposites/ Y.W. Mai and Z.Z. Yu. Woodhead, - Cambridge, England, Chap. 2006. -V.1. -P.608.
20. Holden, G. Thermoplastic Elastomers/ G. Holden, H.R. Kricheldorf, and R.P. Quirk. Hanser. -3-rd ed. -2004. -P.540.

21. Свиридова, Е.А. Направленное регулирование физико-механических свойств полиэтилена/ Е.А. Свиридова, Г.Л. Слонимский, М.С. Акутин// Высокомолекулярные соединения, Б, 1984. -Т.26. -№ 5. -С.-388-391.
22. Нестеренкова, А.Н. Модификация полипропилена для получения изделий методом термоформования/ А.Н.Нестеренкова, В.С. Осипчик //Пластические массы. -2006. -№4.- С. 15-17. .
23. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid/ К. Yano, [etc.]// J. Polym. Sci.: PartA: Polym. Chem. -1993.-V.31. -pp. 2493-2498.
24. Карпова, С.Г. Физико-механические свойства модифицированного полиэтилена/ С.Г. Карпова, О.А. Леднева, Н.Ю. Николаева //Высокомолекулярные соединения. Серия А. -1994. -Т.36. -№ 5. -С.788-793.
25. Кербер, М.Л. Получение, структура и свойства модифицированных аморфно-кристаллических термопластов / М.Л. Кербер, Е.Д. Лебедева, М.П. Гладилин // –Л.: ОНПО Пластполимер.-1986. – С. 139-154.
26. Николаева, Н.Ю. Влияние структурных модификаторов на термостабильность полиолефинов/ Н.Ю. Николаева, Е.Д. Леднева, Н.М. Ливанова //Пластические массы. -1992. -№ 4. –С.17 -23.
27. Окислительная деструкция полимеров под нагрузкой. Озонокислородное воздействие на ориентированный полиэтилен / А.А. Попов, [и др.] //Высокомолекулярные соединения, А. 1981. –Т.23.- №7. –С.1510-1518.
28. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. –М.: Химия, 2000, -672 с.
29. Наноккомпозит на основе стирол-акрилового сополимера и природной монтмориллонитовой глины. Изготовление, испытания, свойства/ Р.Д. Максимов, [и др.]//Механика композитных, материалов. -2006. -Т.42. -№ 1. - С.61 - 74.
30. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids / М. Kawasumi, [etc.] //Macromolecules. -1997. -V.30. -P. 6333-6336.

31. Vaia, R.A. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates/ R.A. Vaia, E.P. Giannelis // *Macromolecules*. -1997. -V.30. -pp.7990 – 8000.
32. Марихин, В.А. Надмолекулярная структура полимеров/ В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. -Л.: Химия, 1977. -238 с.
33. Горбунова, И. Ю. Модификация кристаллизующихся полимеров / И. Ю. Горбунова, М. Л. Кербер // *Пластические массы*. -2000. -№9. - С. 7-11.
34. Бедкова Т. Нанотехнологии в производстве упаковочных материалов. Полимеры. [Электронный ресурс] –Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=5686&cat_id=8&page_id=1/2, проверено 22.19.2014.
35. Esmizadeh, E. Effect of Mixing Conditions on Mechanical and Physical Properties of Nanocomposites based on NBR/PVC/Nanoclay/ E. Esmizadeh, G. Naderi, M.H.R. Ghoreishy, and G.R. Bakhshandeh // *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (In Persian). -2010. -V.23. -pp.293-304.
36. Morgan, A.B. Flame Retarded Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review of Commercial and Open Literature Systems / A.B. Morgan // *Polym. Adv. Technol.* -2006. -V.17. -pp.206-217.
37. Cho, J.W. Nylon 6 Nanocomposites by Melt Compounding/ J.W. Cho and D.R. Paul // *Polymer*. -2001. -V. 42. -pp.1083-1094.
38. Giannelis, E.P. Polymer- silicate Nanocomposites: Model System for Confined Polymers and Polymer Brushes/ E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias // *Adv. Polym. Sci.* -1999.-V.138. -pp.107-147.
39. Rohlmann, C. Linear Viscoelasticity and Structure of Polypropylene Montmorillonite Nanocomposites/ C. Rohlmann, M. Failla, and M. Quinzani // *Polymer*. -2006. -V.47. -pp. 7795-7804.
40. Greesh, N. Preparation of Polystyrene Colloid Particles Armored by Clay Platelets via Dispersion Polymerization/ N. Greesh, R. Sanderson, and P. Hartmann // *Polymer*. -2012.-V.53. -pp.708-718.

41. Choudalakis, G. Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review. / G. Choudalakis and A.D. Gotsis //Eur. Polym. J. -2009. -V.45. -pp.967-984.
42. Vaia, R.A. Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates :model predictions and experiment/ R.A. Vaia, E.P. Giannelis //Macromolecules. - 1997. -V. 30. -pp. 8000-8009.
43. Balazs, A.C. Phase behavior of polymer-clay nanocomposites/ A.C. Balazs, Ch. Singh, E. Zhulina, Yu. Lyatskaya //Accounts of chemical research. -1999. -V. 32. - pp. 651-663.
44. Ginzburg, V.V. Theoretical phase diagrams of polymer-clay composites: the role of grafted organic modifiers/ V.V. Ginzburg, Ch. Singh, A.C. Balazs // Macromolecules. -2000. -V. 33. -pp. 1089 - 1101.
45. Jeon, H.G. Morphology of polymer silicate nanocomposites. High density polyethylene and a nitrile / H.G. Jeon, H.T. Jung, S.W. Lee, S.D. Hudson //Polym. Bull. -1998.-V.41. -pp. 107-113.
46. Ogata, N. Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)-clay blend, J. Polym. Sci. Part B/ N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, T. Ogihara // Polym. Phys. -1997. -V. 35. -pp. 389-396.
47. Jimenez, G. Structure and thermal/mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)-clay blend/ G. Jimenez, N. Ogata, H. Kawai, T. Ogihara //J. Appl. Polym. Sci. - 1997. -V. 64. -pp. 2211-2220.
48. Mehta, S. Thermoplastic Olefin/Clay Nanocomposites: Morphology and Mechanical Properties/ S. Mehta, F.M. Mirabella, K. Rufener, A. Bafna //J. Appl. Polymer Science. -2004.-V. 92. -pp. 928-936.
49. Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties/E. Manias,[etc.] //Chem. Mater. -2001.-V. 10. -pp. 3516-3523.
50. Kaempfer, D. Melt compounding of polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles/ D. Kaempfer, R. Thomann, R. Mulhaupt // Polymer. -2002.-V. 43.- pp. 2909-2916.

51. Morgana, A. B. Effects of organoclay Sox let extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites/ A. B. Morgana, J. D. Harris // *Polymer*. -2003. -V. 44. -p. 2313-2320.
52. Zhao, X. Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solutions on montmorillonite clays/ X. Zhao, K. Urano, S. Ogasawara // *Colloid Polym. Sci.* -1989. -V. 67. -pp. 899-906.
53. Ruiz-Hitzky, E. Nanocomposite materials with controlled ion mobility/ E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, B. Casal, J.C. Galvan // *Adv.Mater.* -1995. -V. 7. -pp. 601 - 620.
54. Billingham, J. Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: an in situ study using artier, / J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood // *Vibr. Spectrosc.* -1997.-V. 14. -pp. 19-34.
55. Levy, R. Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite/ R. Levy, C.W. Francis // *J. Colloid Interface Sci.* -1975.-V. 50. -pp. 442-450.
56. Wu, J. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers/ J. Wu, M.M. Lemer // *Chem. Mater.* -1993.-V. 5. pp. 835-838
57. Noh, M.W. Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization/ M.W. Noh, D.C. Lee // *Polym. Bull.* -1999. -V. 42. -pp. 619-626.
58. Lan, T. On the nature of polyimide-clay hybrid composites/ T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia // *Chem. Mater.* -1994. -V. 6. -pp. 573-575.
59. Swelling behavior of montmorillonite by poly-6-amide/ Y. Fukushima, [etc.] // *Clay Mineral.* -1988.-V. 23. -pp. 27-34.
60. Synthesis of nylon-6-clay hybrid/ A. Usuki, [etc] // *J. Mater, Res.* -1993.-V. 8. -pp. 1179-1183.
61. Zilg, C. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates/ C. Zilg, R. Muelhaupt, J. Pinter // *Macromol. Chem, Phys.* -1999.-V. 200. -pp. 661-670.

62. Tudor J. Intercalation of catalytically active metal complexes in phyllosilicates and their application as propene polymerization catalyst / J. Tudor, L. Willington, D. O'Hare, B. Royan // Chem. Commun, -1996. -P.2031.
63. Alexandre, M. Polyethylene - layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization - filling techiq: synthesis and mechanical properties/ M. Alexandre, P. Dubois, T. Sun, M. J. Jerome Garces // Polymer. -2002. –V. 43. -pp. 2123-2132.
64. Heinemann, J. Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo-and copolymerization in the presence of layered silicates/ J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomson, R. Mulhaupt // Macromol Rapid Commun. -1999. -V. 20. -pp. 423-430.
65. New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of polyethylene oxide in mica-type silicates/ R.A. Vaia, [etc.] //Adv. Mater. -1995. -V. 7. -pp. 154-156.
66. Mechanical properties of nylon-6/clay hybrid/ Y. Kojima, [etc.] // J. Mater. Res. - 1993. -No 6. -pp. 1185-1189.
67. Yi, X. Prediction of complex dielectric constants of polymer-clay nanocomposites/ X. Yi, H.L. Duan, Y. Chen, J. Wang //Physics Letters. -2007. -V. 372. -pp.68–71.
68. Blanton, T.N. Microstructure in clay-polymer composites/ T.N. Blanton, D. Majumdar, S.M. Melpolder// Advances in X-ray Analysis. -2000. -V. 42. -pp.562-568.
69. Tensile properties of melt intercalated polyamide-montmorillonite nanocomposites/ A.N. Wilkinson, [etc.]// Composites Science and Technology. -2007. -V. 67. -pp. 2933-2942.
70. Chen-Yang, W. High improvement in the properties of exfoliated PU/clay nanocomposites by the alternative swelling process/ W. Chen-Yang, Y.K. Lee, Y.T. Chen, J.C.Wu //Polymer. -2007. -V. 48. -pp.2969-2979.
71. Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization/ Z. Peng, [etc.]//Composites Science and Technology. -2007. -V. 67. -pp.3130–3139.

72. Golebiewski, J. Low density polyethylene– montmorillonite nanocomposites for film blowing/ J. Golebiewski, A. Rozanski, J. Dzwonkowski, A. Galeski //European Polymer Journal. -2008. -V. 44. -pp. 270–286.
73. Muksing, N. Melt rheology and extrudate swell of organo bentonite-filled polypropylene nanocomposites / N. Muksing, M. Nithitanakul, B.P. Grady, R. Magaraphan //Polymer Test. -2008. -V. 46. -pp.361-365.
74. Wang, G.H. Reinforcement in thermal and viscoelastic properties of polystyrene by in-situ incorporation of organophilic montmorillonite/ G.H. Wang, L.M. Zhang //Applied Clay Science. -2007. -V. 38. -pp.17–22.
75. Szazdi, L. Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites/ L. Szazdi, A.Pozsgay, B. Pukanszky // European Polymer Journal. -2007. -V. 43. -pp.345–359.
76. Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites/ N. Hameed,[etc.]//Composites. -2007. -V. 38. -pp. 2422–2432.
77. Li, Y. Morphology and mechanical properties of HDPE/SRP/elastomer composites: effect of elastomers polarity/ Y. Li, Y. Zhang, Y. Zhang // Polymer Test. -2004. -V. 23. -pp.83–90.
78. Hwang, W.G. Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites/ W.G. Hwang, K.H. Wei, C.M. Wu //Polymer. - 2004. -V. 45. -pp. 5729–5734.
79. Arroyo, M. Morphology/behavior relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends/ M. Arroyo, M.A. Lopez-Manchado, J.L. Valentino, J. Carretero//Composites Science and Technology. -2007.-V. 67. - pp.1330–1339.
80. Chang, C.M. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites/ C.M. Chang, J. Wu, J. Li, Y. Cheung // Polymer. -2002.-V. 43. -pp.2981-2992.

81. Xu, Y. Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites / Y. Xu, S. Van Ho//Composites Science and Technology. -2008. -V.68. -pp.854–861.
82. Stretza, H.A. Poly(styrene-co acrylonitrile)/montmorillonite organoclay mixtures: a model system for ABS nanocomposites/ H.A. Stretza, D.R. Paula, P.E. Cassidy //Polymer. -2005. -V. 46. -pp. 3818–3830.
83. Tensile properties of melt intercalated polyamide-6-montmorillonite nanocomposites/ A.N. Wilkinson, [etc.]//Composites Science and Technology. -2007. -V. 67. -pp.3360–3368.
84. Shear-induced structure in polymer–clay nanocomposite solutions/ S. Lin-Gibson,[etc.] // Journal of Colloidal Interface and Science. -2004. -V.274.-pp.515-525.
85. Giannelis, E.P. Polymer layered silicate nanocomposites/ E.P. Giannelis // Adv. Mater. -1996. -V.8. -pp.29-36.
86. Preparation and properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites by in situ polymerization/ F. Yang, [etc.]// J Appl. Polym. Sciece. -2003. -V. 89. -pp. 3680-3684.
87. Alexander, M. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials/ M. Alexander, P. Dubois //Maters Sci. Eng. R-Reports. -2000. -V. 28(1). -P.63.
88. Polymer - clay nanocomposites / T. J. Pinnavaia, G.W. Beal, Eds. -New York: Wiley, 2000. -P.370.
89. Lee, J. Fire retardant polyetherimide nanocomposites / J. Lee, T. Takekoshi, E. Giannelis//Journal of Materials Science and Engineering. -1997. -V.457. -pp.513-518.
90. Кариев, А.Р. Бентонитовые глины палеогена юго-западного Таджикистана и возможности их практического применения / А.Р. Кариев, В.С. Бабаев // Изв. АН Тадж. ССР, отд. физ. матем., хим. и геологич.наук. -1991. -№ 3.-С.23-28.

91. How organo- montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene/ Ch. Ding, [etc.]// Polym. Test. -2005. -V. 24. -pp.94-100.
92. Balazs, A.C. Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self- consistent field theory. / A.C. Balazs, Ch. Singh, E. Zhulina //Macromolecules. -1998. -V. 31. -pp. 8370 - 8382.
93. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with caprolactam/ Kojimi Y., [etc.]//Polym Sci Part A: Polym chem. -1993. -V.31. -pp.983-986.
94. Рентгенография основных типов порообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты)/ Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. -Л.: Недра, 1983.- 359с.
95. Blumstein, R. Polymerization of monolayers. II. influence of the nature of the exchangeable ion on the tacticity of insertion poly (methyl methacrylate) / R. Blumstein, K.K. Parikh, S.L. Malholra //J.Polym.sci.-1971.-V.9. -pp.168-180.
96. Kato, M. Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds / M. Kato, A. Usuki, A. Okada // J. Appl. Polym. Sci. -1997. -V.66. -pp.1781-1785.
97. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer / N. Hasegawa,[etc.] //J Apply Polym Sci. -1998. -V.67. -pp. 87-92.
98. Lertwiniolnim, W.I. Influence of compatibilize and processing conditions on the dispersion of nano clay in polypropylene matrix/ W.I. Lertwiniolnim, B. Vergnes // Polymer. -2005. -V.46. -pp.3462-3471.
99. Messersmith, P.B. Synthesis and barrier properties of poly(e-caprolactone)-layered silicate nanocomposites/ P.B. Messersmith, E.P. Giannelis // J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem. -1995. -V. 33. -pp. 1047-1057.
100. Абушенко, А.В. Усилители адгезии (связующие агенты, компатибилизаторы) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://dpk-deck.ru/page/coupling-agent.html> (проверено 22.19.14).

101. Hasegawa, N. Silicate Layer Exfoliation in Polyolefin/ Clay Nanocomposites Based on Maleic Anhydride Modified Polyolefins and Organophilic Clay/ N. Hasegawa, A. Usuki // J. Applied Polymer Science. -2004.-V. 93. -pp. 464-470.
102. Azza, M. M. Polypropylene Nanocomposites, Polypropylene, Dr. Fatih Dogan (Ed.), Egyptian Petroleum Research Institute, Cairo, 2012. P.500 Published online 30, May, 2012. ISBN: 978- 953-51-0636-4, InTech, [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://www.intechopen.com/books/polypropylene/polypropylene-nanocomposites>,
проверено 22.19.2014.
103. Shin, S.-Y. A. Polyethyleneclay hybrid nanocomposites: in situ polymerization using bifunctional organic modifiers/ S.-Y. A. Shin, L. C. Simona, J.B.P. Soaresa, G. Scholzb // Polymer. -2003.-V. 44. -pp. 5317-5321.
104. Wei, L. Synthesis and characterization of polyethylene/ clay-silica nanocomposites: montmorillonite/silica-hybrid-supported catalyst and in situ polymerization/ L. Wei, T. Tang, B. Huang // J. of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. -2004. -V. 42. -pp. 901-949.
105. Liu, C. In situ ethylene homopolymerization and copolymerization catalyzed by zirconocene catalysts entrapped inside functionalized montmorillonite/ C. Liu, T. Tang, D. Wang, B. Huang // J. Polym Sci., Part A., Polym Chem. -2003. -V. 41. -pp. 2187-2196.
106. Нестеренкова, А.И. Тальконаполненные композиции на основе полипропилена / А.И. Нестеренкова, В.С. Осипчик //Пластические массы. - 2007.-№ 6. – С. 23-27.
107. Vaia, R.A. Kinetics of polymer melt. / R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, E. P. Giannelis //Macromolecules. -1995. -V.28. -pp.8080-8085.
108. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites / H.R. Dennis, [etc.]// Polymer. -2001. -V. 42. -№ 24. -pp. 9513 -9522.

109. Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite/ W. Xu, [etc.]//European Polymer Journal. -2003.-V.39. - pp. 1467-1474.
110. Pavlidou, S. A. Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites/ S. Pavlidou and C.D.Papaspyrides//Prog. Polym. Sci. -2008. -V.33. -pp.1119– 1198.
111. Supracas, S. R. Polymer/layerd silicate nanocomposites: a rewire from preparation to processing/ S. R. Supracas, O. P. Masami //Polym. Set. -2003. -V.28. -pp.1539-1641.
112. Волинский, А.Л. Крейзинг в жидких средах – основа для создания уникального метода модификации полимеров / А.Л. Волинский, А.Е. Микушев, Л.М. Ярышева, Н.Ф. Бакеев //Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). -2005. –Т.49. -№6, -С.118-128.
113. Волинский, А.Л. Наноконпозиты полученные по механизму крейзинга/ А.Л. Волинский, Е.С. Трофимчук, Н.И. Никонорова, Н.Ф. Бакеев // Ж. общей химии. -2002. -Т. 72, -№ 4, -С. 575—590.
114. Волинский, А.Л. Структура и свойства низкомолекулярных веществ в крейзованных матрицах / А.Л. Волинский, О.В. Аржакова, Л.М. Ярышева, Н.Ф. Бакеев //Высокомолек. соед. -2002. -Т. 44. -№ 9. -С. 1701-1719.
115. Ярышева, Л.М. Крейзинг как метод создания пористых материалов / Л.М. Ярышева, А.Л. Волинский, Н.Ф. Бакеев //Высокомолек. соед. Б. -1993. -Т. 35. -№ 7, -С. 913-921.
116. Transition and Relaxtions in Gamma-irradiated Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy/N.Djourelou, [etc.] // Radiation Physics and Chemistry. -2005.-V. 72. -No. 1. -pp. 13-18.
117. Gu, Z. Preparation and Properties of SBR/organo-bentonite Nanocomposites Prepared from Latex Dispersions/ Z. Gu, G. Song, and W. Liu // Appl. Clay Sci. - 2009. -V.46. -pp.241-244.

118. Giannelis, E.P. Polymer- silicate Nanocomposites: Model System for Confined Polymers and Polymer Brushes/ E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E.Manias//Adv. Polym. Sci. -1999.-V.138. -pp.107-147.
119. Rousseaux, D.D.J. Carboxylate Clays: A Model Study for Polypropylene/ Clay Nanocomposites / D.D.J. Rousseaux, M. Sclavons, P. Godard, and J. Marchandaert //J. Polym. Degrad. Stab. -2010. -V.95. -pp.1194-1204.
120. Preparation of Multifunctional Supported Metallocene Catalyst Using Organic Multifunctional Modifier for Synthesizing Polyethylene/Clay Nanocomposites via In Situ Intercalative Polymerization/C.Ren, [etc.]// Polymer. -2010. -V.51. -pp.3416-3424.
121. Material Jimenez Properties of Nanoclay PVC Composites/ W.H. Awad, [etc.]// Polymer. -2009.-V.50. -pp.1857-1867.
122. Liu, B. Rapid Modification of montmorillonite with novel cationic Gemini surfactants and its adsorption for methyl orange Materials/ B. Liu, X. Wang, B. Yang, R. Sun // Chemistry and Physics. -2011.-V. 130. -pp1220- 1226.
123. Fu, J. Effect of Nanoclay on the Mechanical Properties of PMMA/Clay Nanocomposites Foams/J. Fu and H. E. Naguib // Journal of Cellular Plastic. - 2006.-V. 45. -pp. 325-342.
124. Samal, S. K. Polypropylene Nanocomposites: Effect of Organo-modified layers silicates on mechanical, thermal and morphological performance/ S. K. Samal , S. Nayak, and S. Mohanty// Journal of Thermoplastic Composite Materials. -2008. -8(2). -pp. 243-263.
125. Шварц, О. Переработка пластмасс/ О.Шварц, Ф.В. Эбелинг, Б. Фурт. перев. с нем., под. общ. ред. А.Д. Паниматченко. — СПб.: Профессия, 2005. —320 с.
126. Liu, B. Rapid Modification of montmorillonite with novel cations Gemini surfactants and its adsorption for methyl orange Materials/ B. Liu, X. Wang, B. Yang, R. Sun// Chemistry and Physics. -2011.-V. 130. -pp.1220- 1226.
127. Osman, M.A. Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites / M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter // Polymer. -2005. -V. 46. -pp.1653-1660.

128. Гаребаш Н. Модификация поверхности наночастиц силикагеля производными кремниевой кислоты, изучение их структуры и теплофизических свойств/ Н. Гаребаш, Д.Х. Халиков // ДАН РТ -2012. - Т.55, №3.- С. 232-238.
129. Гарехбаш Н. Модификации поверхности наночастиц силикагеля производными кремниевой кислоты и использование их в качестве наполнителя полипропилена / Н. Гарехбаш, Д.Х. Халиков // Сборник тезисов Международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля» (04-07 июня 2013 г., Душанбе, Таджикистан), С. 168-169.
130. Gharehbash, N. Modification of the surface of silica nanoparticles: studying its structure and thermal properties in order to strengthen it in preparing Nanocomposites / N. Gharehbash, A. Shakeri//J.Am Sci. -2013. -V. 9(4). -pp.602-606. (ISSN: 1545-1003).
131. Гарехбаш Н. Гидрофобизация поверхности наночастиц монтмориллонита октадециламинобромидом / Н. Гарехбаш, Д.Х. Халиков //ДАН РТ -2013. - Т.56, №4.- С. 314-317.
132. Гаребаш, Н. Физико- механические свойства композитов полипропилена, наполненных модифицированными наносиликатами/ Н. Гаребаш, Д. Х. Халиков // ДАН РТ -2012. - Т.55, №12.- С. 981-988.
133. Garehbash N. Thermal behavior and mechanical properties of nanocomposites PP / nano-silica modified by the presence of compatibilizer /N. Gharehbash, A. Shakeri //National Conference on investigations and Advances in Chemistry /Iran,-Gorgan, February, 2013. -pp.749-755.
134. Garehbash, N. Modification of the surface of nanosilica and study of physical and mechanical properties of Nanocomposites based on PP / Nano silica / N. Gharehbash, A. Shakeri // 16th Iranian physic. Chem. conf. Babolsar, Iran, 29-31 Oct. 2013.-pp. 1168- 1171

135. Гарехбаш Н. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена и наполнителя из наносиликатов / Н. Гарехбаш, Д.Х. Халиков // Материалы Республиканской конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии гетеросоединений», посвященной 20-летию кафедры ВМС и ХТ ТНУ. (25-26 декабря 2012. –Душанбе, Таджикистан), С. 170-172.
136. Гарехбаш Н. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена и наполнителя из наносиликатов / Н. Гарехбаш, Д.Х. Халиков // V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Тезисы докл., 16 - 19 сентября 2013 г. - Иваново, Россия), С. 65.
137. Гарехбаш Н. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена и наносиликатов / Н.Гарехбаш, Д.Х. Халиков // Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Тезисы докл., 05 - 07 ноября 2013 г. - Ташкент, Узбекистан), С. 40-42.
138. Гарехбаш, Н. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена, модифицированного монтмориллонитом/ Н. Гарехбаш, Дж. Халиков // ДАН РТ -2013. - Т.56, №3.- С. 215-221.
139. Gharehbash, N. A study of physical and mechanical properties of polypropylene Nanocomposites modified Nano clay/ N. Gharehbash, A. Shakeri, Dj. Khalikov //Life Sci J. -2013. -V. 10(2). -pp.458-463. (ISSN:1097-8135).
140. Гарехбаш Н. Свойства композиции на основе полипропилена и модифицированной наноглины / Н. Гарехбаш, Д.Х. Халиков // V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Тезисы докл., 16 - 19 сентября 2013 г. - Иваново, Россия), С. 64-65.
141. Гарехбаш Н. Нанокompозиты на основе наполненного полипропилена / Н. Гарехбаш, Д.Х. Халиков // Шестая Всероссийская Каргинская Конференция

«Полимеры — 2014» (Тезисы докл., 27 - 31 января 2014 г. - Москва, Россия), том 2 часть 2, С. 751.

142. Гарехбаш Н. Структура и физико-механические свойства композитов полипропилена, наполненных модифицированными наносиликатами и монтмориллонитом / Н. Гарехбаш, Д.Х. Халиков // Международная научно-практическая конференция «Нанополимерные системы на основе природных и синтетических полимеров: Синтез, свойства и применение» (Сборник тезисов докл., 5-6 ноября 2014 г. - Ташкент, Узбекистан), С. 5-7.
143. Осама Аль Хело Модификация наполненного полипропилена / Аль Хело Осама, А.В. Петухова, В.С. Осипчик, Т.П. Кравченко //Пластические массы.– 2009.-№1.-С.43-46.
144. Нестеренкова А.И. Регулирование структуры и свойств полипропилена органобентонитом / А.И. Нестеренкова, В.С. Осипчик, Аль Хело Осама, Т.П. Кравченко // Пластические массы.–2009.-№ 2.-С.29-32.
145. Иванов А.Н. /А.Н. Иванов, Е.В. Калугина // К вопросу о нуклеировании полипропилена. Пластические массы. -2007. -№1. – С. 11-15.

ПРИЛОЖЕНИЕ

گواهی (تاییدیه)



مجتمع تولیدی سنتی قطعات خودرو مسعودی

اجرای توسعه علمی و فن آوری تولید

گواهی می شود که:

طرح تولیدی آقای ناصر قره باش بنام " ساخت قطعات نانو کامپوزیتی خودرو " توسط مدیر عامل، اعضاء هیات مدیره ، مهندس ارشد تولید و مدیر آزمایشگاه کنترل کیفیت این مجتمع تولیدی مورد تایید می باشد . آزمون های استاندارد و تست های کنترل کیفیت محصول نشان داد که حضور نانو ذرات سیلیکا اصلاح شده با گاما آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان و نانوذرات خاک رس اصلاح شده با نام تجاری Cloisite 15A در زمینه پلیمری پلی پروپیلن قطعات نانو کامپوزیتی خودرو دارای نتایج زیر می باشد:

- بهبود خواص فیزیکی
- افزایش استحکام (بهبود خاصیت مکانیکی)
- بهبود خواص حرارتی
- افزایش حد پارگی و حد شکستگی
- زیبایی ظاهری قطعات خودرو
- صرفه جویی قابل توجهی در انرژی، مواد اولیه
- افزایش راندمان تولید.



Свидетельство

акта внедрения научной и прикладной продукции

Предложенная продукция господина Носира Гаребаш под названием «Нанокompозит для автомашин» со стороны управляющего директора, члена коллегии правления, старшего инженера по выпуску продукции и директора лаборатории контроля качества этой производственной конструкции одобрена. Стандартные испытания и тестовый контроль качества продукции показали, что наличие модифицированных наночастиц силикатов с гамма-аминопропилтриметоксисиланом и модифицированной наноглины с брендом Cloisite 15 в основании полипропилена приводит к нанокompозиту со следующими свойствами:

- улучшенные физические качества;
- повышенные прочностные (механические) качества;
- улучшенные тепловые качества;
- повышенным пределом на разрыв и слом;
- улучшенным дизайном деталей автомашины;
- приемлемые затраты на приобретение первичной продукции;
- повышенным экономическим эффектом реализации продукции.

Печать, подписи